ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

66. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SECHSUNDSECHZIGSTER BAND

Mit 369 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1930

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 21. November 1930.

Seite

P. Zeeman, E. Back und **S. Goudsmit,** Zur Hyperfeinstruktur des Wismuts. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1930) 1

S. Goudsmit und **R. F. Bacher,** Der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1930) 13

E. Back und **J. Wulff,** Der Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur von λ 3775 Å des Thallium. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1930) 31

J. Holtsmark, Der Wirkungsquerschnitt des Kryptons für langsame Elektronen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1930) 49

Heinrich Erbel, Über das photoelektrische Verhalten von Salzen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1930) 59

Wolfgang Kroll, Beiträge zur Quantenmechanik der Dispersion und Magnetorotation in Diracs Theorie des Elektrons. (Eingegangen am 21. August 1930) 69

H. Lundegårdh, Neue Beiträge zur Methodik der quantitativen chemischen Spektralanalyse. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1930) 109

K. C. Mazumder, Atomdimensionen und die Quantentheorien. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. August 1930) 119

N. R. Sen, Gleichungen der Elektronentheorie und die Diracsche Wellenmechanik. (Eingegangen am 25. September 1930) 122

G. I. Pokrowski, Zur Diracschen Theorie von Protonen und Elektronen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1930) 129

A. Ganguli, Über die Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes vom Standpunkt der Adsorption. (Eingegangen am 15. September 1930) . . 137

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 27. November 1930.

A. Joffé, D. Rojansky, K. Sinelnikov und Mitarbeiter, Untersuchungen über konzentrierte Raumladungen (Polarisation) im Kalkspat. Mit 15 Abbild. (Eingegangen am 9. Juli 1930) 143

Boris Hochberg und **Valentine Joffé,** Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und der Hochspannungspolarisation an Salpeterkristallen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1930) 172

P. Kobeko und **J. Kurtschatov,** Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1930) 192

Seite

P. Jordan und **V. Fock,** Neue Unbestimmtheitseigenschaften des elektromagnetischen Feldes. (Eingegangen am 15. Oktober 1930) 206

H. C. Burger und **P. H. van Cittert,** Die Herstellung von Wismut-Antimon-Vakuumthermoelementen durch Verdampfung. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1930) 210

H. C. Burger und **P. H. van Cittert,** Eine Methode zur Konservierung von Silberspiegeln. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 16. Oktober 1930) 218

A. Güntherschulze und **F. Keller,** Beeinflussung des Funkenpotentials des Heliums durch Spuren von Wasserstoff. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Oktober 1930) 219

Hermann Auer, Die Oberflächenspannung im Magnetfeld. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Oktober 1930) 224

Osamu Masaki, Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Absorption in angeregtem Quecksilberdampf mit Neonzusatz. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1930) 229

H. J. van Leeuwen, Über die theoretischen Werte der Grundschwingungsquanten einiger gasförmigen Alkalijodide. (Eingegang. am 24. Oktober 1930) 241

Sisirendu Gupta, Über den Einfluß eines inhomogenen elektrischen Feldes auf die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Atome. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1930) 246

Gajendra Nath Bail, Ramaneffekt in Monohalogenderivaten des Methans. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1930) 257

B. B. Ray, Teilabsorption von Röntgenstrahlen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1930) 261

V. Fischer, Beiträge zur Thermodynamik der Gemische. (Eingegangen am 13. Oktober 1930) 269

Wilhelm Anderson, Einige Folgerungen aus den neuesten Ansichten von E. C. Stoner und von E. A. Milne über das Innere der Sterne. (Eingegangen am 19. Oktober 1930) 280

W. Busse, Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Ausdehnung und Intensität von Debyelinien und -ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparatdimensionen". Mit 1 Abbildung. (Eingeg. am 8. Oktober 1930) 285

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 3. Dezember 1930.

W. Bothe und **H. Becker,** Künstliche Erregung von Kern-γ-Strahlen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1930) 289

W. Bothe und **H. Becker,** Eine γ-Strahlung des Poloniums. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Oktober 1930) 307

Walter Bünger, Messung der Lichtemission von Alkalihalogenidphosphoren. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1930) 311

Seite

Bengt Edlén und **John Stenman**, C IV-Linien im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralgebiet. Das Termsystem von C IV. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Oktober 1930) 328

Karl Hecht, Über die anomale Dispersion von kristallinem Bleichlorid im Gebiet seiner ersten ultravioletten Eigenfrequenz. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Oktober 1930) 339

W. Finkelnburg, Über die experimentelle Zuordnung der H_2-Bandensysteme zum Singulett- und Triplettsystem. (Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1930) 345

N. Ageew, **M. Hansen** und **G. Sachs**, Entmischung und Eigenschaftsänderungen übersättigter Silber-Kupferlegierungen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 37 Abbildungen. (Eingegangen am 28. August 1930) 350

Karl Sjögren, Über den Starkeffekt einiger Heliumlinien im sichtbaren Teile des Spektrums. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1930) 377

H. Schulz und **H. Schuch**, Nebenbilder bei Linsen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1930) 389

Georg Siemens, Über die Vorgänge im elektromagnetischen Felde; dargestellt durch die Kraftlinien. (Eingegangen am 21. Oktober 1930) 396

K. C. Kar und **M. Ghosh**, Über eine experimentelle Untersuchung der Kontaktdauer eines harten Hammers mit einer Klaviersaite. I. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1930) 414

Josef Zahradníček, Der longitudinale thermomagnetische Potentialeffekt. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1930) 425

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 17. Dezember 1930.

Hermann Schüler, Zur Frage nach den Kernmomenten von Li_6 und Li_7. (Mitteilung aus dem Einsteinturm, Astrophysikal. Observatorium, Potsdam.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1930) 431

Walter Gnann, Über die elektrische Leitfähigkeit von amorphem Quarz. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1930) 436

Egil A. Hylleraas, Die Para-Orthoaufspaltung und der Mittelwert der S-Terme von Helium bei hohen Quantenzahlen. (Eingegangen am 26. Oktober 1930) 453

P. Clausing, Über die Strahlformung bei der Molekularströmung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1930) 471

W. Meissner, **M. Polanyi** und **E. Schmid**, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XII. Plastizität von Metallkristallen bei tiefsten Temperaturen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1930) 477

L. S. Ornstein und **D. Vermeulen**, Bemerkung zu unserer Arbeit Intensitätsmessung im Kupferbogen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 25. Oktober 1930) 490

Seite

W. A. M. Dekkers und **A. A. Kruithof,** Intensitätsmessung für das Multiplett $z^5G - e^5F$. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 25. Oktober 1930) 491

O. Bergqvist, Die Gitterkonstante von Quarz. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Oktober 1930) 494

R. Auerbach, Variable Widerstände und ihre hydrodynamische Analogie. (Aus dem Forschungsinstitut der A E G.) Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1930) 499

Chr. Møller, Über die höheren Näherungen der Bornschen Stoßmethode. (Eingegangen am 24. Oktober 1930) 513

N. S. Akulov, Über die Anwendungen des Gesetzes ferromagnetischer Anisotropie zur Berechnung der Eigenschaften polykristallinischen Eisens. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1930) 533

Hans Jellinek, Zur Frage der Gasbeladung von Metallen im Hochdruck. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1930) 543

Seishi Kikuchi, Über die Fortpflanzung von Lichtwellen in der Heisenberg-Paulischen Formulierung der Quantenelektrodynamik. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1930) 558

Raschco Zaycoff, Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus. (Eingegangen am 24. Oktober 1930) 572

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 22. Dezember 1930.

Eugen Guth und **Theodor Sexl,** Zur anomalen Streuung von α-Teilchen an leichten Kernen. (Vorläufige Mitteilung. (Eingegang. am 7. November 1930) 577

P. Böning, Theorie der Polaritätseffekte beim Stromdurchgang durch feste Stoffe. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1930) . . . 581

W. Sebesta, Neue Methode der radioaktiven Untersuchung pulverisierter Substanzen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. November 1930) . . . 598

B. Iliin und **j. Simanow,** Zur Frage nach der Natur der spezifischen Eigenschaften molekularer Oberflächenfelder. Die Struktur aktiver Kohlen und die Inversion der Effekte der Adsorptions- und Benetzungswärme. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. November 1930) 613

Friedrich Poledník, Untersuchungen über Kontaktpotentiale. I. Versuch einer Messung der Kontaktpotentiale zwischen Metallen und Isolatoren. (Aus dem Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität in Prag.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1930) 619

Marianne Lederer, Untersuchungen über Kontaktpotentiale. II. Ein Versuch zur Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Salzen und ihren gesättigten Lösungen. (Aus dem Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität in Prag.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1930) 632

F. Rasetti, Über das Ramanspektrum des Stickoxyds. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930) 646

Gleb Wataghin, Über eine Genauigkeitsgrenze der Ortsmessungen. (Eingegangen am 14. November 1930) 650

Seite

Stefan Rosental, Die Dielektrizitätskonstante unterkühlten Schwefels und einiger Schwefellösungen. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 28. September 1930) 652

Dobieslaw Doborzyński, Über die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Broms. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1930) 657

W. Hey und **A. Leipunski,** Bildung negativer Ionen einiger Stoffe. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1930) 669

N. R. Sen, Das Keplerproblem der fünfdimensionalen Wellenmechanik und der Einfluß der Gravitation auf die Balmerformel. (Eingeg. am 18. August 1930) 686

N. R. Sen, Die relativistisch-wellenmechanische Bewegung des materiellen Teilchens im homogenen Gravitationsfeld. (Eingegangen am 18. August 1930) 693

Felix Joachim v. Wiśniewski, Über die Diracsche Gleichung. (Eingegangen am 29. Oktober 1930) 697

A. Ganguli, Bemerkung zu den Theorien der Adsorption von Frenkel und Hückel. (Eingegangen am 2. November 1930) 704

L. Infeld, Eine Bemerkung zu der Arbeit von Herrn G. Wataghin: „Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie". (Eingegangen am 6. November 1930) 708

Wilhelm Anderson, Die Formel von O. Stern und die Hypothese von L. de Broglie über die „Ruhemasse" der Lichtquanten. (Eingegangen am 8. November 1930) 709

Wilhelm Anderson, Einige Bemerkungen zu dem Artikel von V. Ambarzumian und D. Iwanenko: „Über die Vermeidung der unendlichen Selbstrückwirkung des Elektrons". (Eingegangen am 8. November 1930) 712

Berichtigung 720

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 30. Dezember 1930.

Susanne Bramson, Die Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlung von Radium D und Radium E und die Zahl der emittierten Quanten. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1930) . . 721

E. Stahel und **G. J. Sizoo,** Über die Zahl der vom RaD ausgesandten γ-Strahlquanten. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1930) 741

George Jaffé, Über die Lösungen der Schrödingergleichung bei singulären Wechselwirkungspotentialen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. November 1930) 748

George Jaffé, Welchen Forderungen muß die Schrödingersche ψ-Funktion genügen? (Eingegangen am 18. November 1930) 770

E. Gundelach, Die Dispersion von KBr-Kristallen im Ultraroten. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Oktober 1930) 775

Arne Sandström, Über die Entstehung der L-Absorptionskanten der schwereren Elemente. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930) . 784

Seite

B. Trumpy, Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. III. Die Grundfrequenzen der Moleküle vom Typus XY_4. Gemischte Halogenide. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1930) 790

Heinrich Kösters, Messungen von Voltaspannungen zwischen reinen Metallen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1930) 807

E. Segrè, Über den Zeemaneffekt von Quadrupollinien. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1930) 827

P. Tartakowsky, Über die Polarisation bei der lichtelektrischen Leitfähigkeit von röntgenisiertem Steinsalz. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1930) 830

J. R. Katz und **J. Selman,** Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten. 3. Teil: Über das Auftreten von zwei intensiven „amorphen Ringen" bei Substanzen, deren Moleküle wahrscheinlich scheibchenförmig sind. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1928) 834

Wilhelm Anderson, Eine sonderbare Beziehung zwischen Einsteins Formel für die Masse des Universums und einer von mir auf unabhängige Weise abgeleiteten Formel. (Eingegangen am 22. November 1930) 858

Autorenregister. 860

Zur Hyperfeinstruktur des Wismuts.

Von **P. Zeeman** in Amsterdam, **E. Back** in Hohenheim und **S. Goudsmit** in Ann Arbor, Michigan.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1930.)

Neuere Untersuchungen über die Hyperfeinstruktur der Wismutbogenlinien und ihren Zeemaneffekt, welche die früheren Ergebnisse ergänzen und bestätigen. Bemerkungen über das Termschema des Wismuts. Intensitäten in den Hyperfeinmultipletts. „Verbotene" Komponenten im Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstrukturen.

Seit den früheren Veröffentlichungen über das Kernmoment des Wismutatoms im Zusammenhang mit seiner Hyperfeinstruktur* sind auf diesem Gebiete der Spektroskopie große Fortschritte gemacht worden. Es gelang in einer Anzahl von Spektren die teilweise ganz neu entdeckten Hyperfeinstrukturen mit Hilfe der Kernspinhypothese, welche auf W. Pauli** zurückgeht, vollständig zu deuten***.

Die ergänzenden Untersuchungen des Wismutspektrums haben, außer der Auffindung „verbotener" Komponenten im Zeemaneffekt, nichts wesentlich Neues geliefert. Das viel genauere neue Material hat jedoch eine Anzahl von früheren Schwierigkeiten beseitigt, einige Linien konnten eingehender untersucht und ihre Feinstruktur konnte gedeutet werden. Weil Wismut gegenwärtig noch immer das Musterbeispiel für Hyperfeinmultipletts ist, so glaubten wir es nicht überflüssig, das neue Material an der Hand einer Anzahl von Reproduktionen kurz zu beschreiben.

Das Termschema. Tabelle 1 gibt die Terme des Wismutspektrums mit ihren Kombinationen****. Die fünf Grundterme rühren von der Konfiguration $6\,p^3$ her. Sie kombinieren mit einer Anzahl von Niveaus, welche von den Konfigurationen $6\,p^2\,7\,s$ und $6\,p^2\,5\,d$ stammen. Die Terme dieser Konfigurationen sind aber nicht in Multipletts angeordnet und es ist deshalb sehr schwierig, die einzelnen Terme einer bestimmten Konfiguration zuzuordnen. Das ist der Grund, weshalb diese Terme nur durch Ziffern bezeichnet werden, wobei der Index rechts unten wie üblich den J-Wert des Niveaus angibt.

---

* S. Goudsmit u. E. Back, ZS. f. Phys. **43**, 321, 1927; E. Back u. S. Goudsmit, ebenda **47**, 174, 1928.

** W. Pauli, Naturwissensch. **12**, 741, 1924; siehe besonders auch das Ende seines Artikels in Handb. d. Phys. XXIII.

*** Die Ergebnisse bis Ende Februar 1930 findet man bei L. Pauling u. S. Goudsmit, The Structure of Line Spectra. Mc Graw-Hill 1930, Kapitel XI.

**** Die Klassifikation dieses Spektrums stammt von V. Thorsen, ZS. f. Phys. **40**, 642, 1926. Nur die wichtigsten Terme sind in unserer Tabelle angegeben.

Tabelle 1. Termschema des Wismuts.

	$6p^3\ {}^4S_{1^1/_2}$ 0	$^2D_{1^1/_2}$ 11418 g 1,225 A −0,040	$^2D_{2^1/_2}$ 15437 g 1,20 A 0,080	$^2P_{1/_2}$ 11660 g 0,667 A 0,375	$^2P_{1^1/_2}$ 33165
$1_{1^1/_2}$ 32588 $g=2{,}088$ $A=0{,}166$	λ 3067,7 (10)	4722,5 (10)	—	—	—
$2_{1^1/_2}$ 43912 $g=0{,}79$	2276,6 (8)	3076,6 (2)	3510,9 (4)	4493,0 (2)	—
$3_{2^1/_2}$ 44817 $g=1{,}20$	2230,6 (10)	2993,3 (8)	3402,8*	—	8597,7 (1)
$4_{1^1/_2}$ 44865 $g=1{,}676$	2228,2 (8)	2989,0 (8)	3397,2 (4)	4308,3 (4)	8544,5 (2)
$5_{1^1/_2}$ 45915 $g=1{,}30$ $A=-0{,}142$	—	2898,0 (10)	—	4121,8 (6)	7840,3 (2)
$6_{1^1/_2}$ 47372 $A=0{,}04$	2110,3 (6)	2780,5 (7)	—	3888,2 (3)	7036,1 (2)
$7_{2^1/_2}$ 48489 $g=1{,}41$ $A=0{,}127$	2061,7 (7)	2696,7 (5)	3024,6 (8)	—	—
$8_{1^1/_2}$ 49461 $g=0{,}98$ $A=0{,}095$	2021,0 (5)	2627,9 (8)	2938,3 (10)	3596,1 (4)	6134,8 (6)
$9_{1^1/_2}$ 51018	1959,9 (3)	2525,5 (5)	2809,6 (8)	3405,2 (3)	5559,4 (3)

Eine wahrscheinliche Zuordnung dieser Terme mit Hilfe ihrer g-Werte gewinnt man durch Betrachtung der extremen (j, j)-Kopplung für diese Konfigurationen. Der Grundzustand des Ions, p^2, gibt in der extremen (j, j)-Kopplung als unteres ein Niveau mit $J = 0$; etwa 15000 bis 20000 cm^{-1} höher liegen zwei Niveaus mit $J = 1$ und 2, und schließlich wieder gleich viel höher zwei Niveaus mit $J = 2$ und 0. Fügt man jetzt ein s-Elektron hinzu, so resultiert als niedrigstes ein Niveau mit $J = \frac{1}{2}$, dessen g-Wert sich im Extremfalle zu $g = 2{,}00$ berechnet. Etwa 15000 bis 20000 cm^{-1} höher resultiert eine Gruppe von vier Niveaus, nämlich $J = 2\frac{1}{2}$ mit $g = 1{,}33$; $J = 1\frac{1}{2}$ mit $g = 1{,}67$, nochmals $J = 1\frac{1}{2}$ mit $g = 1{,}00$ und $J = \frac{1}{2}$ mit $g = 1{,}33$. Über die Reihenfolge der Terme dieser Gruppe kann man nichts aussagen, aber eine Betrachtung der Tabelle 1 und der eingetragenen g-Werte zeigt sofort, daß der Term $1_{1^1/_2}$ wohl sicher der niedrigste vorhergesagte Term dieser Konfiguration ist. Die vier anderen sind nach aller Wahrscheinlichkeit die Terme $7_{2^1/_2}$, $4_{1^1/_2}$, $8_{1^1/_2}$ und $5_{1^1/_2}$. Die beiden Terme $2_{1^1/_2}$ und $3_{2^1/_2}$ rühren von der Hinzufügung eines d-Elektrons zum niedrigsten Niveau des Ions her, wofür man die g-Werte 0,80 und 1,20 erwarten sollte, in voller Übereinstimmung mit dem Beobachtungsergebnis. Nur die Terme

* Nur von Toshniwal beobachtet.

$6_{1/2}$ und $9_{11/2}$ bleiben dann noch ungedeutet. Es muß auch erwähnt werden, daß die sehr kleine Hyperfeinaufspaltung der Terme $2_{11/2}$ und $3_{21/2}$ nach Überlegungen über die zu erwartende Größe der Hyperfeinstruktur in Übereinstimmung ist mit der hier gegebenen Deutung*.

Tabelle 2 enthält die einzelnen Hyperfeinaufspaltungen der Terme. In den Tabellen 1 und 2 ist auch der Intervallfaktor A angegeben. Diesen Faktor findet man bekanntlich, indem man die beobachteten Aufspaltungen eines Terms durch die von der Intervallregel gegebenen Zahlen dividiert. Nur wenn die Intervallregel genau gilt, wird dieses Verfahren eine Konstante liefern, und, wie die kursiv gedruckten Zahlen zeigen, existieren in der Tat gewisse Abweichungen (zum Teil sind diese Abweichungen möglicherweise durch Beobachtungsfehler vorgetäuscht). In der letzten Kolonne sind die Mittelwerte von A, welche man erhält, wenn die Gesamtaufspaltung durch die richtige Zahl dividiert wird, eingetragen. Ein Minuszeichen vor A deutet an, daß die Feinstruktur „verkehrt" ist, d. h., daß das Hyperfeinniveau mit dem größten Totalmoment F unten liegt**.

Die Intensitäten. Die Gültigkeit der Intervallregel besagt, daß, in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen, die Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Elektronenhülle proportional dem Cosinus zwischen Kernmoment I und Elektronenmoment J ist, also

$$E(I,J) = A\,I\,J\cos(IJ) = \frac{A}{2}\{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)\}.$$

Dies ist vollkommen analog mit der Wechselwirkungsenergie zwischen der Spinresultante S und der Bahnresultante L bei gewöhnlichen Multipletts. Hiermit hängt zusammen, daß man eine ganze Reihe von Multiplett-eigenschaften sofort auf die Hyperfeinstruktur übertragen kann, wenn man die betreffenden Quantenzahlen in der richtigen Weise ersetzt***. Z. B. wurde schon in einer der früheren Wismutarbeiten erwähnt, daß sich die Intensitätsformeln für Multipletts auch auf die Hyperfeinstruktur anwenden ließen. Die quantenmechanischen Rechnungen von E. Hill**** haben dann auch diese Vermutung vollständig bestätigt. Obwohl keine

* Unsere Deutung führt zum selben Ergebnis wie die von A. Toshniwal, Phil. Mag. **4**, 774, 1927, gegebenen. Die Einteilung in Multipletts, wie sie Toshniwal angibt, hat jedoch hier überhaupt keinen Sinn.

** Wir benutzen hier in Übereinstimmung mit dem jetzigen Gebrauch und im Gegensatz zu den früheren Wismutarbeiten die Großbuchstaben F, J, I statt f, j, i für das Totalmoment bzw. Moment der Elektronenhülle und Kernmoment.

*** Man vergleiche die Arbeit von S. Goudsmit u. R. F. Bacher in diesem Heft, besonders Tabelle 1 dortselbst (S. 15).

**** E. Hill, Proc. Nat. Acad. **15**, 779, 1929.

Tabelle 2.

Term		g	Aufspaltungen					A
		$F=2$	3	4	5	6	7	
$6p^3$	$^4S_{1^1/_2}$	—		Total etwa — 0,08				*— 0,005*
	$^3D_{1^1/_2}$	1,225	—	— 0,152	— 0,198	— 0,256	—	
				— 0,038	*— 0,039*	*— 0,043*	—	*— 0,403*
	$^3D_{2^1/_2}$	1,200	0,254	0,310	0,400	0,495	0,571	
			0,085	*0,078*	*0,080*	*0,082*	*0,082*	*0,0812*
	$^3P_{1^1/_2}$	0,667	—	—	1,875	—	—	*0,375*
$6p^3\,7s$	$1_{1^1/_2}$	2,088	—	—	0,830	—	—	*0,166*
$6p^3\,5d$	$2_{1^1/_2}$	0,79			Total etwa 0,1			*0,01*
$6p^3\,5d$	$3_{2^1/_2}$	1,20			Weniger als 0,1			—
$6p^3\,7s$	$4_{1^1/_2}$	1,676			Total etwa — 0,			*— 0,01*
$6p^3\,7s$	$5_{1^1/_2}$	1,30	—	—	— 0,708	—	—	*— 0,142*
—	$6_{1^1/_2}$	—	—	—	0,20	—	—	*0,04*
$6p^3\,7s$	$7_{1^1/_2}$	1,41	0,380	0,506	0,633	0,760	0,887	*0,127**
$6p^3\,7s$	$8_{1^1/_2}$	0,98	—	0,379	0,473	0,563	—	
			—	*0,095*	*0,095*	*0,094*	—	*0,0943*
—	$9_{1^1/_2}$	—			Sehr eng			—

absoluten Intensitätsmessungen vorliegen, so zeigen unsere Photometerkurven mit genügender Sicherheit die Richtigkeit dieser Intensitätsformeln. Speziell für Hyperfeinstruktur lauten sie:

$$J \to J+1$$

$$J(F,F+1) = \frac{P(F+1)\cdot P(F+2)}{F+1},$$

$$J(F,F) = \frac{P(F+1)\cdot Q(F-1)}{F(F+1)}\cdot(2F+1),$$

$$J(F,F-1) = \frac{Q(F-1)\cdot Q(F-2)}{F},$$

$$J \to J$$

$$J(F,F+1) = \frac{P(F+1)\cdot Q(F)}{F+1},$$

$$J(F,F) = \frac{\{R(F)\}^2}{F(F+1)}\cdot(2F+1),$$

$$J(F,F-1) = \frac{P(F)\cdot Q(F-1)}{F},$$

* Die Totalaufspaltung dieses Terms ist sehr genau meßbar (vgl. Fig. 9), die einzelnen Aufspaltungen sind mit Hilfe der Intervallregel bestimmt.

worin

$$P(F) = (F+J)(F+J+1) - I(I+1),$$
$$Q(F) = I(I+1) - (F-J)(F-J+1),$$
$$R(F) = F(F+1) + J(J+1) - I(I+1).$$

Der Zeemaneffekt. Es ist uns gelungen, eine Anzahl von Linien eingehend im Zeemaneffekt zu beobachten. Von besonderem Interesse dabei war die Auffindung „verbotener" Übergänge und auch die verschiedenen Stufen des Paschen-Back-Effekts bei den verschiedenen Linien. Wie in einer der früheren Arbeiten eingehend auseinandergesetzt wurde, erwartet man im vollständigen Paschen-Back-Effekt nur solche Übergänge, wobei sich die Projektion des Kernmoments auf die Feldrichtung, M_I genannt, nicht ändert. Wenn aber der Paschen-Back-Effekt noch nicht ganz vollständig ist, so erscheinen schwache Komponenten, welche einer Änderung von M_I um $+1$ oder -1 entsprechen. Neue, etwas überbelichtete Aufnahmen der damals eingehend besprochenen Linie λ 4722 zeigen nun in der Tat ganz deutlich diese Komponenten*. Für andere Linien ist manchmal die natürliche Hyperfeinaufspaltung so groß, daß die vom äußeren Felde hervorgerufene Zeemanaufspaltung noch zu klein ist, um einen Paschen-Back-Effekt zu verursachen, und die verschiedenen Linien zeigen deshalb alle möglichen interessanten Zwischenstufen dieses Effekts.

Die theoretische Behandlung des Paschen-Back-Effekts der Hyperfeinstruktur ist in einer anderen Arbeit** in diesem Heft eingehend behandelt, und um Wiederholung zu vermeiden, werden die Reproduktionen unserer Zeemaneffekt-Ergebnisse nur in jener Arbeit abgedruckt und diskutiert.

Diskussion der Ergebnisse. Die hier reproduzierten Photometerkurven wurden im Amsterdamer Laboratorium „Physica" mit dem Zeissschen Photometer nach Aufnahmen mit dem Tübinger Gitter hergestellt. Es muß betont werden, daß die Kurven nur Schwärzungen und keinesfalls Intensitäten darstellen. Die Figuren unterhalb einiger der Kurven geben die berechneten Lagen und Intensitäten an. Wenn Komponenten so nahe zusammenliegen, daß sie nicht aufgelöst werden konnten, so verursacht dies bisweilen eine Verbreiterung der Kurve. Jedoch findet sich auch gelegentlich der Fall, daß die Komponenten nahezu zusammenfallen, und dann addieren sich die Intensitäten, und diese beiden Möglichkeiten können leicht falsche Intensitätsverhältnisse vortäuschen.

---

* Vgl. auch den Nachtrag, dieses Heft S. 12 und Fig. 14.
** S. Goudsmit u. R. F. Bacher, dieses Heft, S. 13 ff.

Eine Betrachtung der Figuren zeigt unmittelbar die vortrefflichste Übereinstimmung zwischen Erwartung und Beobachtung, sogar z. B. bei der äußerst verwickelt gebauten Linie λ 3024 (Fig. 7). Die Aufspaltungen der Terme wurden aus den einfacheren, leicht auflösbaren Linien berechnet und daraus dann umgekehrt das Feinstrukturbild für die verwickelten Linien vorhergesagt. Jedes Feinstrukturgebilde läßt sich in ein Multiplettschema schreiben, wovon wir unten nur ein Beispiel angeben (nämlich λ 3024); man kann es leicht auch für die anderen Linien entwickeln mit Hilfe der in Tabelle 2 gegebenen Termaufspaltungen.

Die Tatsache, daß das Kernmoment des Wismuts überraschend groß ist, nämlich $4\frac{1}{2} \cdot h/2\pi$, hat zur Folge, daß die Intensitäten denen des Zeemaneffekts für gewöhnliche Multiplettlinien ähnlich sind. Für unendlich großes Kernmoment gehen die Intensitätsformeln völlig in die des Zeemaneffekts über. Viele der Feinstrukturen sehen deshalb auch ähnlich symmetrisch aus.

Von praktischer Bedeutung ist noch die Bemerkung, daß die von Nagaoka and Mishima* angegebenen Intensitäten oft beträchtlich von den hier gegebenen abweichen. Die mit Interferenzmethoden untersuchten Wismutfeinstrukturen dieser Verfasser gehören zum allerbesten Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiet, und doch zeigt sich, wie unzuverlässig die für die Deutung so sehr wichtigen Intensitätsangaben bei Interferenzmethoden sind. Im kurzwelligen Gebiet, unterhalb λ 3000 ist natürlich die Auflösung mit der Interferenzmethode dem Gitter überlegen.

In den Figuren bezeichnet der obere Maßstrich 1 cm^{-1}, der untere 0,1 Å Das Photometer vergrößerte die Abstände auf der Originalplatte 33mal. Diese Vergrößerung konnte in der Reproduktion jedoch nicht genau erhalten werden. Mit Ausnahme von Fig. 4 und 8 nimmt die Frequenz in allen Figuren nach rechts zu.

λ 4722. Fig. 1. Eingehend in den früheren Arbeiten diskutiert**.

4493. Dublettaufspaltung*** 1,807 cm^{-1}. Das Endniveau $^2P_{1_{/2}}$ hat eine Dublettaufspaltung von 1,875 cm^{-1}. Daraus folgt für das unaufgelöste vierfache Anfangsniveau $2_{1^1/_2}$ eine Totalaufspaltung von etwa 0,1 cm^{-1}.

4308. Wie λ 4493. Gemessen wurde 1,92 cm^{-1}, woraus sich die Totalaufspaltung von $4_{1^1/_2}$ auf etwa 0,1 cm^{-1} bestimmt.

4122. Fig. 2. Man beachte die außerordentliche Schärfe der Komponenten! Früher eingehend diskutiert.

3888. Siehe frühere Arbeit.

3596. Fig. 3. Wie λ 4722 Kombination eines vierfachen mit einem weiten doppelten Niveau, jedoch ist bei λ 4722 das vierfache Endniveau „verkehrt".

---

* H. Nagaoka u. T. Mishima, Proc. Imp. Acad. **2**, 249, 1926.

** Vgl. insbesondere auch den „Nachtrag", dieses Heft S. 11, Fig. 11.

*** Für die Messungen, welche zum Teil von anderen Autoren stammen, verweisen wir auf die früheren Wismutarbeiten.

Fig. 1. λ 4722 in 4. Ordnung.

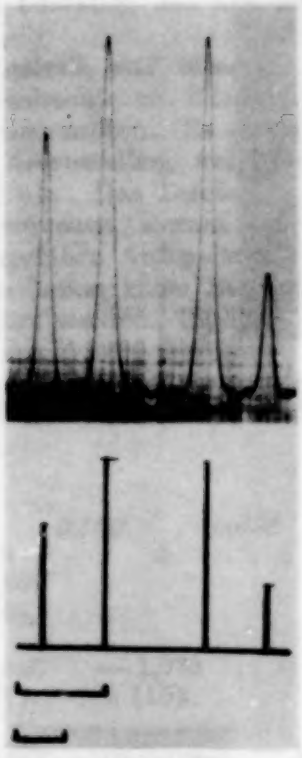


Fig. 2. λ 4121 in 4. Ordnung.

Fig. 3. λ 3596 in 3. Ordnung.

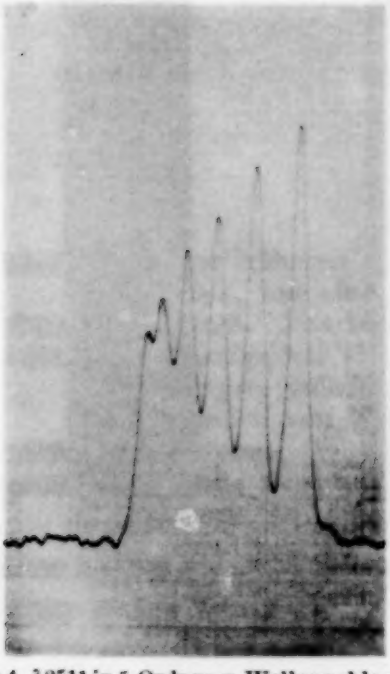


Fig. 4. λ 3511 in 5. Ordnung. Wellenzahlen nach links wachsend! Totalaufspaltung: 0,248 Å.

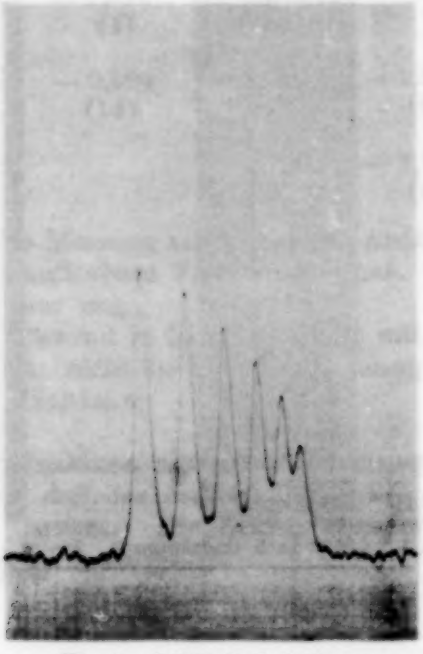
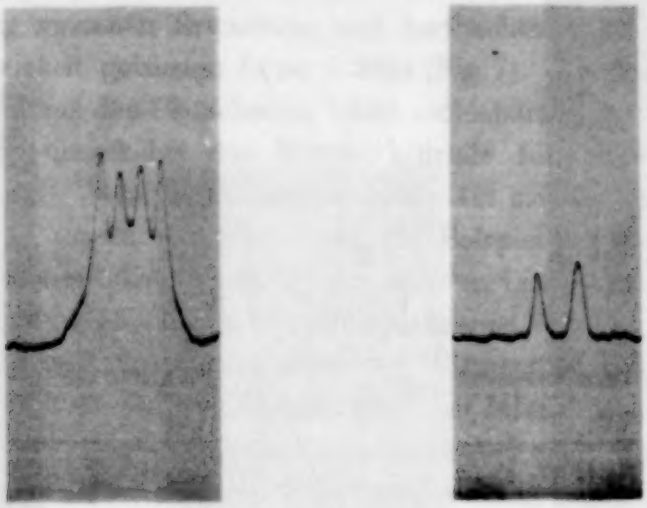


Fig. 5. λ 3397 in 5. Ordnung. Totalaufspaltung: 0,241 Å.



a b

Fig. 6. λ 3067 in 4. Ordnung. a) Mit Umkehrung. b) Ohne Umkehrung. Aufspaltung: 0,09 Å.

Fig. 7. λ 3024 in 5. Ordnung.

Fig. 8. λ 2696 in 5. Ordnung. Wellenzahlen nach links anwachsend!

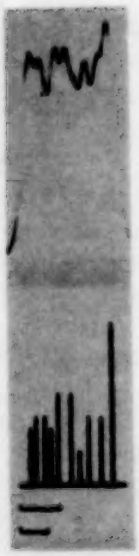


Fig. 9. λ 2627 in 5. Ordnung.

λ 3511. Fig. 4. Das Anfangsniveau wurde nicht aufgelöst und die beobachtete Aufspaltung ist deshalb nicht ganz genau gleich der Aufspaltung des Endniveaus. Wir kennen aber die Größenordnung der Anfangsaufspaltung aus λ 4493, woraus sich dann eine Korrektion für die Aufspaltung des Endniveaus $^2D_{2^1/_2}$ ergibt.

3397. Fig. 5. Wie λ 3511.

3076. Die frühere Messung bestätigt das aus λ 4493 geschlossene Ergebnis für das Niveau $2_{1^1/_2}$.

3067. Es wurde früher mitgeteilt, daß diese Linie starke Umkehrung zeigt, und daß die vier beobachteten Komponenten als ein umgekehrtes Dublett gedeutet werden sollten. Es gelang uns, eine Aufnahme dieser Linie ohne Umkehr herzustellen, welche die frühere Vermutung bestätigt. Fig. 6a und 6b. Das Dublett ist etwas größer als die Aufspaltung des Anfangsniveaus, woraus sich für das unaufgelöste Endniveau $^4S_{1^1/_2}$ eine ungefähre Aufspaltung von 0,08 cm^{-1} ergibt.

3024. Die alten Aufnahmen ließen keine Deutung zu, jetzt aber konnte die Linie vollständig erklärt werden. Fig. 7. Die Aufspaltung des Anfangsniveaus $7_{2^1/_2}$ wurde aus λ 2696 bestimmt. Hier folgt das Multiplettschema dieser Linie, die Lage der intensivsten Komponente wurde gleich Null gesetzt. Die berechneten Intensitäten (abgerundet) sind in Klammern beigefügt.

		$7_{2^1/_2}\longrightarrow$					
		0,887	*0,760*	*0,633*	*0,506*	*0,380*	
	F	7	6	5	4	3	2
$^2D_{2^1/_2}$ ↓	7	0 (43)	−0,887 (10)				
0,571	6	+0,571 (10)	−0,316 (21)	−1,076 (15)			
0,495	5		+0,179 (15)	−0,581 (7)	−1,214 (16)		
0,400	4			−0,181 (16)	−0,814 (1)	−1,132 (14)	
0,310	3				−0,504 (14)	−1,010 (1)	−1,390 (9)
0,254	2					−0,756 (9)	−1,136 (8)

2993. Die in der früheren Arbeit mitgeteilte Messung zeigt, daß das Anfangsniveau $3_{2^1/_2}$ nur eine sehr kleine unauflösbare Feinstruktur hat.

2989. Wie λ 2993. Das Niveau $4_{1^1/_2}$ ist sehr eng.

2938. Zwei unaufgelöste Gruppen, deren Abstand in Einklang steht mit den Erwartungen, jedoch sind letztere gar nicht in Übereinstimmung mit den Angaben von Nagaoka und Mishima.

2898. Nichts Neues.

2809. Diese Linie zeigt auf den neuen Aufnahmen nur die Aufspaltung des Endniveaus $^2D_{2^1/_2}$. Es folgt hieraus, daß das Anfangsniveau $9_{1^1/_2}$ nur eine ganz enge Hyperfeinstruktur besitzt. Die beiden schwächsten der sechs Komponenten sind nicht ganz aufgelöst.

2780. Nichts Neues.

2696. Diese Linie, welche vorher Schwierigkeiten darbot, konnte jetzt vollständig gedeutet werden. Es ist die Kombination des sechsfachen Niveaus $7_{2^1/_2}$ mit dem vierfachen $^2D_{1^1/_2}$. Die Aufspaltung des Anfangszustandes wurde aus dieser Linie bestimmt. Fig. 8 zeigt das fast ganz aufgelöste Bild dieser Linie. Sogar in den unaufgelösten Komponenten kann man deutlich die Einzelheiten ihrer Struktur erkennen. Die dritte Komponente zeigt, daß die erreichte Auflösung 185000 beträgt, der Abstand der gerade noch aufgelösten Komponenten ist 0,0145 Å. Für die Auflösung der vorletzten Komponente wäre ein Auflösungsvermögen von 250000 erforderlich. Fig. 10 gibt das Niveauschema dieser Linie.

2627. Diese Linie war vorher nicht auf Feinstruktur untersucht. Es ist die Kombination zwischen zwei vierfachen Niveaus, wovon die Aufspaltungen aus anderen Linien bekannt sind. Das beobachtete Bild (Fig. 9) ist in allen Einzelheiten in vollkommener Übereinstimmung mit den Rechnungen.

Aus dem vorliegenden Material kann man mit vollkommener Sicherheit auf die Richtigkeit der Deutung der Wismuthyperfeinstrukturen schließen. Zu gleicher Zeit ergab sich die Bestätigung der theoretischen Betrachtungen, nach welchen sich diese Feinstrukturen wie enge Multipletts verhalten sollten.

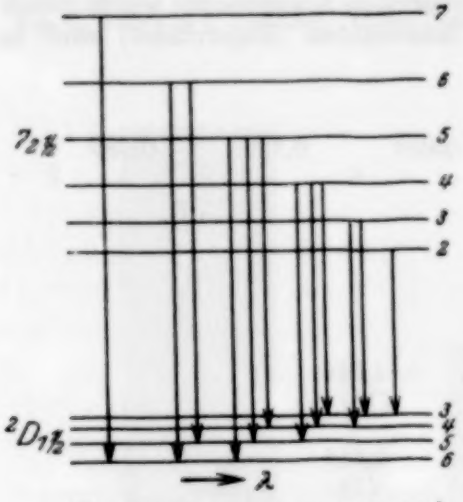


Fig. 10. Niveauschema für 2969 Å (vgl. Fig. 8).

Herrn Gerlach, der zu Beginn unserer Arbeit noch in Tübingen war, sind wir für die Überlassung der Hilfsmittel seines Instituts zu größtem Danke verpflichtet, ebenso der Helmholtz-Gesellschaft für die Bereitstellung von Mitteln. In besonderem Maße gebührt unser Dank Herrn C. J. Bakker in Amsterdam für seine Hilfe bei der Photometrierung der Aufnahmen. Der University of Michigan verdankte der eine von uns, Goudsmit, die Ermöglichung seines Aufenthalts in Tübingen und Amsterdam.

Amsterdam, Hohenheim und Ann Arbor, August 1930.

Nachtrag

zu vorstehendem Aufsatz von E. Back, P. Zeeman und S. Goudsmit „Zur Hyperfeinstruktur des Wismuts".

Von **E. Back** in Hohenheim und **J. Wulff** in Tübingen.

In dem vorstehend mehrfach erwähnten früheren Aufsatz von Back und Goudsmit* ist das Aufspaltungsbild der Linie 4722 Å des Bi in einer

* ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928.

maßstäblichen Zeichnung auf Grund der Komparatormessung dargestellt. Von einer vergrößerten Wiedergabe der Originalplatte mußte damals abgesehen werden, weil die Auflösung der „Grobkomponenten" in je zehn Einzelkomponenten zwar erkennbar, aber nicht für Plattenvergrößerung

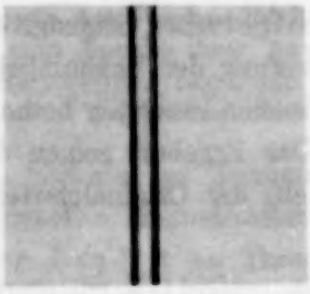


Fig. 11.

Fig. 12.

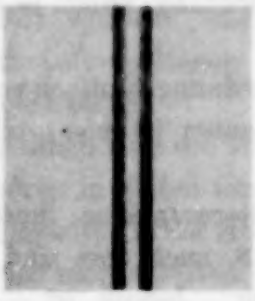


Fig. 13.

Fig. 14.

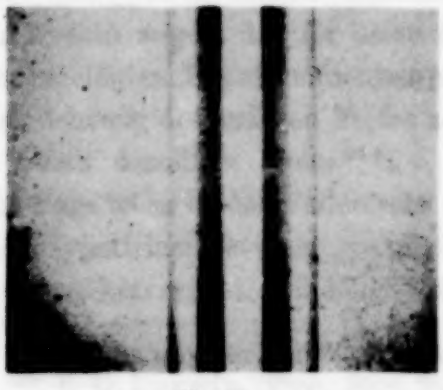


Fig. 15.

Fig. 16.

hinreichend klar war. Diese Feinauflösung ist aber der Angelpunkt für die theoretischen Folgerungen, denn aus der beobachteten Anzahl 10 der Feinkomponenten ergibt sich zwangsläufig, wie a. a. O. auseinandergesetzt, für das Kernmoment von Bi der Betrag von $4^1/_2$ Einheiten $h/2\pi$. Um den

Schluß auf dieses überraschend große Kernmoment ganz sicherzustellen und die experimentelle Grundlage dafür allgemein ersichtlich zu machen, schien es wünschenswert, eine vergrößerungsfähige Originalaufnahme zu gewinnen. Die Lösung dieser Aufgabe ist inzwischen gelungen. Die Aufnahmen sind mit der Tübinger Zeemanapparatur gemacht, teils mit dem großen Gitter, teils mit einem 30plattigen Hilgerschen Stufengitter. Der Fortschritt wurde durch eine weitere Verfeinerung der Vakuumlichtquelle erreicht, wodurch die Bogenentladung ganz in den innersten homogensten Teil des Feldes zusammengedrängt wird. Das Ergebnis zeigen die vorstehenden Vergrößerungen (zwei- bis fünffach) der Originalplatten. Die Feldstärke ist 43500 Gauß:

Fig. 11. Die Linie 4722 Å des Bi ohne Magnetfeld (IV. Gitterordnung).

Fig. 12. Senkrechtkomponenten (III. Gitterordnung).

Fig. 13. Parallelkomponenten (IV. Gitterordnung).

Fig. 14. Parallelkomponenten (II. Gitterordnung, außen je eine „verbotene" Komponente sichtbar).

Fig 15. Senkrechtkomponenten (IV. Gitterordnung, fünffach vergrößert). Die Feinauflösung in je zehn Einzelkomponenten ist hier vollkommen, die Komponenten sind deutlich abzählbar.

Fig. 16. Parallelkomponenten, Stufengitteraufnahme fünffach vergrößert. Dieses Bild entspricht genau Fig. 13, auch dort sind im Meßmikroskop die 2×10-Komponenten sichtbar. Jedoch ist — wie der Vergleich mit Fig. 13 zeigt — in der Stufengitteraufnahme die Intensität verfälscht, auch ist die Lage der Grobkomponenten infolge Ordnungsüberlagerung vertauscht.

Hohenheim und *Tübingen*, August 1930.

Der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur.

Von **S. Goudsmit** und **R. F. Bacher** in Ann Arbor, Michigan.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1930.)

Die Theorie des Paschen-Back-Effektes für gewöhnliche Multipletts wird erweitert zum Zwecke ihrer Anwendung auf Hyperfeinstrukturen, welche von einem Kernmoment herrühren. Die Ergebnisse werden mit den Backschen Aufnahmen der Wismutlinien verglichen.

Die Theorie des Zeemaneffekts für Multipletts in allen Feldstärken, von schwachen Magnetfeldern ausgehend, wo jede Linie regulär nach der einfachen Landéschen Theorie aufspaltet, bis zu sehr starken Feldern, wo eine Umwandlung des ganzen Multipletts bis zum vollständigen Paschen-Back-Effekt stattgefunden hat, ist von Heisenberg und Jordan* und von Darwin** mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung durchgeführt worden. Ihre Rechnungen ergeben sowohl die Lage der magnetisch aufgespaltenen Niveaus wie die Intensitäten der Übergänge für jede Feldstärke.

Bekanntlich sind die von einem Kernmoment hervorgerufenen Hyperfeinstrukturen in vielen ihrer Eigenschaften nahe verwandt mit gewöhnlichen Multipletts. In der Modellvorstellung des Atoms rühren die Multipletts her von der magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Bahnbewegung, während die Hyperfeinstrukturen durch die Wechselwirkung zwischen dem Kernspin einerseits und der gesamten Elektronenhülle andererseits zustande kommen. Einfache Überlegungen an der Hand des Modells zeigen, daß für beide Probleme diese Wechselwirkung nur von den beteiligten Impulsmomenten und ihrer Winkelstellung zueinander und zur Richtung des äußeren Feldes abhängt, und zwar bei beiden Problemen in genau derselben Weise***. Die Absolutgröße der Wechselwirkung allerdings ist in beiden Fällen sehr verschieden, wie schon aus der Kleinheit der Hyperfeinstrukturen, verglichen mit der gewöhnlichen Multiplettstruktur, hervorgeht. Die Folge dieser Überlegungen ist nun, daß man eine

* W. Heisenberg u. P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

** C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 1, 1927.

*** Hierbei ist angenommen worden, daß sowohl die Hyperfeinstruktur wie auch die vom Felde hervorgerufene Aufspaltung klein ist gegenüber der Multiplettaufspaltung des betrachteten Niveaus. Nur in diesem Falle kann man die Elektronenhülle als ein Ganzes mit einem konstanten quantisierten Totalmoment J auffassen. Für Einzelheiten bezüglich der Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Elektronenhülle siehe L. Pauling u. S. Goudsmit, The Structure of Line Spectra, Mc Graw-Hill 1930, Kap. XI.

ganze Gruppe der für Multipletts abgeleiteten Ergebnisse fast unmittelbar auf die Hyperfeinstrukturen übertragen kann. Zu solchen Resultaten gehören die Intensitätsformeln, die Intervallregel und die gesamten Formeln des Zeemaneffekts, womit wir uns hier speziell beschäftigen wollen.

Die Übertragung der Zeemaneffekttheorie auf den Fall der Hyperfeinstruktur ist deshalb wichtig, weil man bei diesen in der Lage ist, die Ergebnisse eingehend am experimentellen Material zu prüfen. Auch wird das magnetische Verhalten einer Linie mit Hyperfeinstruktur Aufschluß geben können über die Eigenschaften des Kernes, welche die Hyperfeinstruktur verursachen. Ebenso wie der gewöhnliche Zeemaneffekt einer einzelnen Spektrallinie äußerst fruchtbare Anhaltspunkte geben kann für die Deutung des ganzen Spektrums, so wird auch die magnetische Untersuchung der Hyperfeinstruktur sehr viel zu ihrer Interpretation beitragen können, wie z. B. im Falle des Wismuts*.

Für gewöhnliche Multipletts konnte die Paschen-Back-Effekttheorie nur in wenigen Fällen eingehend mit dem Experiment verglichen werden. Um nämlich mit den stärksten für den Zeemaneffekt brauchbaren Feldern, etwa 43000 Gauß, Paschen-Back-Effekterscheinungen beobachten zu können, muß man ein enges Multiplett wählen, das nur einige Wellenzahlen (cm^{-1}) weit ist. Solche engen Multipletts gibt es im allgemeinen nur in den leichteren Elementen oder in höheren Seriengliedern. Beide Fälle sind für eine ins Einzelne gehende Untersuchung der Aufspaltung wegen der charakteristischen Unschärfe solcher Linien nicht günstig. Ausnahmen bilden die ^3P—^3D-Kombinationen des Magnesiums. Hier ist das feldlose D-Triplett unauflösbar eng, und das äußere Feld verursacht daher einen vollständigen Paschen-Back-Effekt, während andererseits das P-Triplett sehr weit ist, so daß es noch gar keine Paschen-Back-Verzerrung zeigt**. Einen anderen interessanten Fall bilden die ^3P—^3D-Kombinationen des Zinks, wo man gerade den *Anfang* des Paschen-Back-Effekts beobachtet***.

---

* E. Back u. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928. Die einzelne Tatsache, daß bei einer Linie des Wismutspektrums die „Grobkomponenten" des Zeemaneffektes in je zehn Feinkomponenten aufgelöst werden konnten, genügte zur eindeutigen Bestimmung des Kernmomentes! (vgl. dieses Heft S. 11 und Fig. 15 und 16 ebenda).

** Theoretische Rechnungen von L. Mensing, ZS. f. Phys. **39**, 24, 1926, in Verbindung mit experimentellen Daten von E. Back, ebenda **33**, 587, 1925. Im einfacheren Falle der höheren Serienglieder der ^2P—^2D-Kombinationen im Natrium findet man auch eine Bestätigung der Theorie. (Vgl. E. Back u. A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur, Springer 1925, S. 78.)

*** Für diesen Fall entdeckten F. Paschen u. E. Back (Physica **1**, Lorentzheft S. 261, 1921) die vom Felde hervorgerufenen „verbotenen" Übergänge

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß man die Multiplettformeln auf die Hyperfeinstruktur anwenden kann, wenn man die dort auftretenden Impulsvektoren in der richtigen Weise ersetzt. Tabelle 1 stellt diese Übersetzung der Quantenvektoren dar.

Tabelle 1.

Analogie zwischen Multiplett- und Hyperfeinstruktur.

Resultante des Elektronenspins	S	I	Kernspin
Resultante aller Bahnmomente	L	J	Totalmoment der Elektronenhülle
Totalresultante von S und L	J	F	Totalresultante von I und J
Magnetisches Moment der Spinresultante . .	$g(S)\cdot S$	$g(I)\cdot I$	Magnetisches Moment des Kernes
Magnetisches Moment der Bahnresultante . .	$g(L)\cdot L$	$g(J)\cdot J$	Magnetisches Moment der Elektronenhülle
Projektion auf die Feldrichtung			Projektion auf die Feldrichtung
von S	M_S	M_I	von I
von L	M_L	M_J	von J
von J	M_J	M_F	von F

In dieser Tabelle sind die Impulsvektoren wie üblich in Einheiten $h/2\pi$ gegeben, die magnetischen Momente in Bohrmagnetonen, $h/2\pi \cdot e/2mc$. Die Einheit des magnetischen Moments wird immer so gewählt, daß der Landésche g-Faktor für das Bahnmoment gleich 1 ist, für den Spin ist er dann bekanntlich gleich 2. Das $g(J)$ hängt von den Werten von L, S und J ab und wird durch die bekannte Landésche g-Formel gegeben*:

$$g(J) = \frac{S\,g(S)}{J}\cos(S\,J) + \frac{L\,g(L)}{J}\cos(L\,J)$$

$$= 2\,\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2\,J\,(J+1)} + \frac{J(J+1)+L(L+1)-S(S+1)}{2\,J\,(J+1)}$$

$$= 1 + \frac{J\,(J+1)+S\,(S+1)-L\,(L+1)}{2\,J\,(J+1)}. \qquad (1)$$

entgegen der J-Auswahlregel. Intensitätsmessungen, W. van Geel, ZS. f. Phys. **51**, 51, 1928; theoretische Rechnungen, A. Zwaan, ebenda S. 62. Vgl. weiter vor allem den Artikel von E. Back in „Handb. d. Experimentalphys. **22**, 124ff.

* Diese Formel gilt nur für die Russell-Saundersche Kopplung, und auch nur diese Kopplung zeigt Analogie mit der Hyperfeinstruktur.

Wie man aus der Größe der Hyperfeinstrukturen ableiten kann, und wie man es auch nach der Theorie erwartet, ist $g(I)$ sehr klein, etwa $^1/_{2000}$. Das Kernmoment soll nämlich von den Protonen im Kern herrühren, und obwohl das mechanische Impulsmoment des Kerns von derselben Größenordnung ist, wie das des Elektrons, $\frac{1}{2}h/2\pi$, so ist das magnetische Moment viel kleiner, weil die Masse des Protons statt der Masse des Elektrons im Nenner des Ausdrucks für dieses Moment auftritt. Für die praktische Anwendung bedeutet dies, daß man durchgängig Terme mit $g(I)$ fortlassen* kann, weil ihr Einfluß unbeobachtbar klein ist. Als erstes Beispiel für die Übersetzungstabelle 1 können wir nun sofort die Formel für $g(F)$ hinschreiben**:

$$g(F) = g(J)\frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \qquad (2)$$

Der Term mit $g(I)$ ist hier weggelassen***. Kenntnis des $g(F)$ für Anfangs- und Endzustand liefert in bekannter Weise den Zeemaneffekt in schwachen Feldern, welche hier allerdings so schwach sein müssen, daß die vom Felde verursachte Zeemanaufspaltung erheblich kleiner ist als die Hyperfeinstruktur selbst. Für solche Felder ist die Aufspaltung kaum beobachtbar, und es wird klar, weshalb die Formeln für mittelstarke und starke Felder gerade für die Hyperfeinstruktur besonders wichtig sind. Die Theorie für sehr starke Felder ist von S. Goudsmit und E. Back**** auf Hyperfeinstruktur angewandt worden.

Das Rechnungsverfahren. Das Rechnungsverfahren der vollständigen Theorie des Paschen-Back-Effekts ist besonders von Frau K. Darwin† eingehend beschrieben und an Rechnungsbeispielen erläutert worden. Obwohl diese Rechnungen mit Hilfe der Übersetzungstabelle sofort auf Hyperfeinstrukturen übertragen werden können, so halten wir es doch

---

* Richtiger ausgedrückt darf man diese Terme nur vernachlässigen, wenn das Feld, welches auf das magnetische Moment einwirkt, klein ist; denn die Energie ist proportional dem Produkt aus magnetischem Moment und Feldstärke. Dies ist immer der Fall für äußere Felder, aber keinesfalls für die inneratomaren Magnetfelder, welche ja gerade die beobachtbare Hyperfeinstruktur hervorrufen.

** L. Pauling u. S. Goudsmit, Structure of Line Spectra, S. 219.

*** Dieses Beispiel zeigt zugleich, daß man die Übersetzung nicht zu schematisch ausführen darf, sondern daß man auf die Ableitung der Formel jeweils Rücksicht nehmen muß. Hätte man z. B. die Übersetzung sofort auf das Endresultat der Formel (1) angewandt, so hätte man ein unrichtiges Ergebnis bekommen.

**** E. Back u. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928.

† K. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 264, 1928.

für wünschenswert, das Verfahren hier nochmals kurz zu beschreiben, zumal wir es auf bestimmte Fälle anwenden wollen*, welche noch nicht in der Literatur behandelt worden sind. Für die Theorie müssen wir auf die Originalarbeiten von Heisenberg und Jordan und von Darwin verweisen, wir geben hier nur das Rechenschema.

Die Energiewerte. Wir betrachten ein Niveau mit Hyperfeinaufspaltung ohne Magnetfeld und nehmen an, daß die Intervallregel exakt erfüllt ist. Fig. 1 gibt zwei dem Wismut** entnommene Beispiele. Den Proportionalitätsfaktor der Intervalle bezeichnen wir mit A und nehmen ihn positiv,

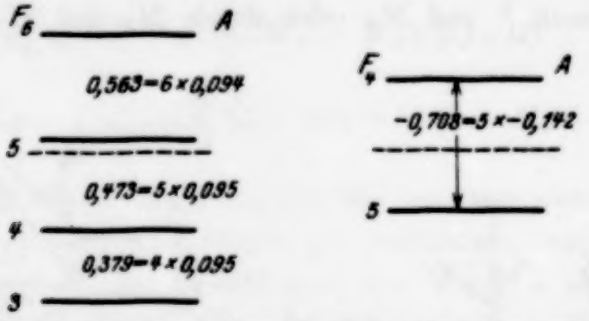


Fig. 1. Hyperfeinstruktur von zwei Wismutniveaus.
(Die gestrichelten Linien geben den Schwerpunkt an.)

wenn das Niveau mit dem größten F oben liegt. Die Energiewerte sind im folgenden immer bezogen auf den Schwerpunkt des Niveaus, welchen man findet, indem man jedem Feinstrukturniveau das Gewicht $2F+1$ erteilt.

In einem schwachen äußeren Magnetfelde hat das Totalmoment F bestimmte quantisierte Projektionen auf die Feldrichtung H und nach der einfachen Theorie des Zeemaneffektes ist die magnetische Zusatzenergie

$$\Delta E = M_F g(F)\, o \cdot H. \tag{3}$$

Hier und im folgenden ist o die Abkürzung für die Larmorfrequenz $e/4\pi^2 mc^2$, und alle Energien sind in Wellenzahlen ausgedrückt. Diese Formel ist aber nur gültig in so schwachen Feldern, daß die magnetische Zusatzenergie klein ist gegen die Hyperfeinaufspaltung. Bezogen auf den Schwerpunkt des Niveaus wird Formel (3):

$$E(F, M_F) = \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2} \cdot A + M_F g_s(F)\, o H. \tag{4}$$

* Nämlich die Übergänge, wobei sich J nicht ändert. Diese entsprechen, nach der Tabelle 1, bei Darwin den Fällen, wo sich L nicht ändert. Diese Fälle sind weder von Darwin, noch von Heisenberg und Jordan behandelt worden, weil das etwas zu einfache Modell, das sie benutzen, diesen Übergang nicht zuläßt.

** S. Goudsmit u. E. Back, ZS. f. Phys. **43**, 321, 1927.

Der Faktor vor A ist das Äquivalent des von Landé für Multipletts eingeführten γ-Faktors*.

In einem sehr starken Felde, wo die Feldaufspaltung groß ist gegen die Hyperfeinstruktur, wird die Energie**

$$E(M_I, M_J) = A M_I M_J + M_J g(J) o H. \tag{5}$$

Hierin ist wieder der Term mit $g(I)$ weggelassen worden.

Bekanntlich gibt es einen eindeutigen stetigen Übergang der Energiewerte vom schwachen zum starken Felde, wie auch aus dem Folgenden hervorgehen wird. Es ist deshalb gleichgültig, ob man die verschiedenen Energiewerte durch F und M_F oder durch M_I und M_J charakterisiert,

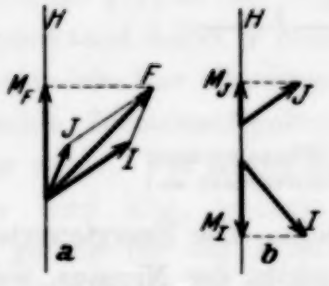


Fig. 2.
Schematische Darstellung der Quantelung:
a) in sehr schwachem Feld;
b) in sehr starkem Feld.

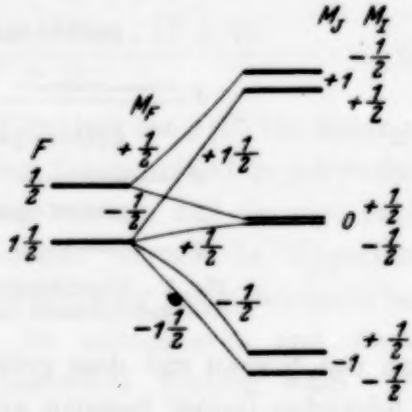


Fig. 3.
Schematische Darstellung des Übergangs vom schwachen zum starken Magnetfeld.

denn durch den stetigen Übergang ist jedem Wertepaar F, M_F ein Wertepaar M_I, M_J zugeordnet. Man könnte sogar irgendein Paar dieser vier Quantenzahlen zur eindeutigen Bezeichnung der Aufspaltungsniveaus benutzen (Fig. 2). Die Übergangsregeln sind wie folgt***:

1. *Die Totalprojektion auf das Feld bleibt ungeändert*, also

$$M_F = M_J + M_I.$$

2. *Die verschiedenen Niveaus mit ein und demselben Wert dieser Totalprojektion M_F überschneiden sich bei Änderung des Feldes nicht.* Für die Hyperfeinstruktur heißt dies: Bei gegebenen $M_F = M_J + M_I$ gehört das Niveau mit dem größten M_J, wenn A positiv, das mit dem kleinsten**** M_J,

---

* Back-Landé, Zeemaneffekt, Kap. III.

** E. Back u. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. l. c.

*** Zuerst von W. Pauli für Multipletts abgeleitet. ZS. f. Phys. **20**, 371, 1924.

**** Man beachte, daß M_J negative Werte annehmen kann und der kleinste Wert also der größte negative Wert ist. Weiter sei noch bemerkt, daß in den sehr seltenen Fällen, wo $g(J)$ negativ ist, das Resultat sich wieder umkehrt.

wenn A negativ, zum größten F-Wert. Die anderen gehören der Reihenfolge nach den übrigen F-Werten an.

Fig. 3 stellt für ein einfaches Beispiel diesen Übergang dar. Für unsere Zwecke ist es am bequemsten, die verschiedenen Niveaus mit M_I und M_J zu bezeichnen.

Das weitere Verfahren entwickelt sich vollständig aus der folgenden Schlüsselgleichung. Man betrachte die homogene Gleichung:

$$\begin{aligned} &- X_{M_I+1,\,M_J-1}\,\frac{A}{2}\,(I+M_I+1)\,(J-M_J+1)\\ &+ X_{M_I,\,M_J}\,(E - A\,M_I\,M_J - M_J\,g\,(J)\,o\,H)\\ &- X_{M_I-1,\,M_J-1}\,\frac{A}{2}\,(I-M_I+1)\,(J-M_J+1) = 0. \end{aligned} \tag{6}$$

Für festgehaltenes $M_F = M_I + M_J$ schreibe man nun sämtliche möglichen dieser Gleichungen hin; ihre Anzahl ist beschränkt, weil die möglichen Werte von M_I und M_J als Projektionen von I und J selber beschränkt sind. Man bekommt ebenso viele Gleichungen, wie es Niveaus mit dem gegebenen Wert von M_F gibt. Diese homogenen Gleichungen lassen sich nur dann lösen, wenn ihre Determinante verschwindet. Dies liefert eine Gleichung, meistens höherer Ordnung, für E und ihre Wurzeln sind die gesuchten Energiewerte für die Niveaus mit dem bestimmten M_F-Wert.

Als erste Näherung in A, also wenn der Term mit H der größere ist, ergeben sich als die Wurzeln der Säkulardeterminante

$$E\,(M_I,\,M_J) = M_J\,g\,(J)\,o\,H + A\,M_I\,M_J,$$

also in der Tat die Formel (5). Die zweite Näherung ergibt:

$$\begin{aligned} E\,(M_I,\,M_J) &= M_J\,g\,(J)\,o\,H + A\,M_I\,M_J\\ &+ \frac{A^2}{2\,g\,(J)\,o\,H}\,[M_J\,\{I\,(I+1) - M_I^2\} - M_I\,\{J\,(J+1) - M_J^2\}]. \end{aligned} \tag{7}$$

Es wird sich wohl auch zeigen lassen, daß für schwache Felder die Wurzeln der Determinante von Formel (4) gegeben werden. In einfachen Fällen kann man die Gleichung für E auch exakt lösen. Wenn z. B. entweder I oder J gleich $\frac{1}{2}$ ist, gibt es nur zwei mögliche Werte von M_I bzw. M_J. Daher gibt es für ein gegebenes M_F auch nur höchstens zwei Gleichungen des Typus (6). Die Determinante wird dann nur von der zweiten Ordnung.

Die weitere Untersuchung lehrt, daß die Wurzeln der Determinante sich bei allmählicher Änderung von H nicht überschneiden, woraus sich dann die auf S. 18 dargestellten Übergangsregeln ergeben.

Aus den Energiewerten von Anfangs- und Endzustand bekommt man in der üblichen Weise durch einfache Subtraktion die Lage der Zeemankomponenten der Linie. Weil unsere Energien sich auf den Schwerpunkt des Niveaus beziehen, so werden die Komponentenlagen sich immer auf den Schwerpunkt des Liniengebildes beziehen. Das äußere Feld wurde hier homogen angenommen, deshalb kommen nur diejenigen Übergänge vor, wobei sich die Totalprojektion $M_F = M_I + M_J$ um 0 oder ± 1 ändert.

Die X-Werte. Wenn man eine bestimmte Wurzel $E(M_I, M_J)$ gewählt hat, kann man sie in die Gleichungen (6) einsetzen und diese jetzt nach den unbekannten X lösen*. Die homogenen Gleichungen geben nur das Verhältnis der X; ihre Absolutwerte bekommt man, wenn man noch die sogenannte Normalisierungsgleichung hinzuzieht. Sie lautet für unseren Fall:

$$1 = \sum_{M_F = \text{const}} (X_{M_I, M_J})^2 (I + M_I)!\,(I - M_I)!\,(J + M_J)!\,(J - M_J)! \qquad (8)$$

Die Lösung bereitet keine Schwierigkeiten, die einzige Schwierigkeit liegt in der Bezeichnung der X. Man sieht nämlich, daß es für jedes gewählte Niveau, welches durch sein M_I und M_J gekennzeichnet ist, eine Anzahl von X gibt, welche Indizes M_I und M_J tragen, die gar nicht mit den Quantenzahlen des gewählten Niveaus übereinstimmen. Nur die Summe ist für beide Wertepaare gleich dem gewählten M_F. Wir müssen deshalb notgedrungen eine neue Bezeichnung einführen und schreiben:

$$X_\mu (M_I, M_J).$$

Hierin sind dann M_I und M_J die festgelegten Werte für das uns interessierende Niveau, und μ sei der variable M_J-Wert der Indizes.

Die Lösung der Gleichungen in A ergibt, daß — wenn man sich mit der *nullten* Näherung in A begnügt — fast alle X gleich Null sind, ausgenommen die, für welche $\mu = M_J$ ist. Für diese gibt dann die Normalisierungsgleichung (8):

$$\left.\begin{aligned} X_{M_J}(M_I, M_J) &= \frac{1}{\sqrt{(I + M_I)!\,(I - M_I)!\,(J + M_J)!\,(J - M_J)!}} \\ &\text{Alle anderen } X \text{ gleich Null.} \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

* Diese sind bekanntlich die Koeffizienten in der Entwicklung der gestörten Eigenfunktion nach den Eigenfunktionen des ungestörten Problems.

In dieser Näherung gehört also zu jedem Niveau nur *ein* X. Die *erste* Näherung in A gibt jedoch *außerdem*

$$\left.\begin{aligned} X_{M_J-1} &= \frac{\frac{A}{2}(J-M_J)\,(I+M_I)}{g(J)\,o\,H}\,X_{M_J}, \\ X_{M_J+1} &= \frac{-\frac{A}{2}(J+M_J)\,(I-M_I)}{g(J)\,o\,H}\,X_{M_J}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Für einfache Fälle kann man natürlich auch exakte Lösungen für die X hinschreiben.

Die Intensitätsformeln. Wenn man schließlich die X-Werte für Anfangs- und Endzustand berechnet hat, so erhält man die Intensitäten der verschiedenen Übergänge durch Einsetzen in die Formeln (11) bis (16). Die Quantenzahlen des Endzustandes sind durch einen Akzent von denen des Anfangszustandes unterschieden. Es gibt in homogenen Feldern nur drei mögliche Änderungen für die Totalprojektion M_F, nämlich $M_F = M'_F$ und $M_F = M'_F \pm 1$. Erstere gibt eine parallel dem Felde linear polarisierte Komponente, die beiden anderen die zirkular (senkrecht zur Feldrichtung) schwingenden Komponenten. Für J gilt die Auswahlregel $J = J'$ oder $J = J' \pm 1$. Die Formeln für den Fall $J = J'$ sind hier zum ersten Male gegeben*. Ihre Ableitung ist nur wenig komplizierter als die von Heisenberg und Jordan und von Darwin gegebene Ableitung der anderen Fälle, und wir halten es daher nicht für erforderlich, sie hier näher auseinanderzusetzen.

Übergang von J nach $J-1$, also $J' = J-1$.

Parallelkomponenten, $M'_F = M_F$:

$$\text{Int.} = 4\left[\sum X_\mu X'_\mu\,(I+M_I)!\,(I-M_I)!\,(J+\mu)!\,(J-\mu)!\right]^2, \tag{11}$$

Senkrechtkomponenten, $M'_F = M_F - 1$:

$$\text{Int.} = \left[\sum X_\mu X'_{\mu-1}\,(I+M_I)!\,(I-M_I)!\,(J+\mu)!\,(J-\mu)!\right]^2, \tag{12}$$

Senkrechtkomponenten, $M'_F = M_F + 1$:

$$\text{Int.} = \left[\sum X_\mu X'_{\mu+1}\,(I+M_I)!\,(I-M_I)!\,(J+\mu)!\,(J-\mu)!\right]^2. \tag{13}$$

Übergang $J' = J$.

Parallelkomponenten, $M'_F = M_F$:

$$\text{Int.} = 4\left[\sum X_\mu X'_\mu\,(I+M_I)!\,(I-M_I)!\,(J+\mu)!\,(J-\mu)!\,\mu\right]^2, \tag{14}$$

* Vgl. die Fußnote S. 17.

Senkrechtkomponenten, $M'_F = M_F - 1$:

$$\text{Int.} = \left[\sum X_\mu X'_{\mu-1}(I+M_I)!\,(I-M_I)!\,(J+\mu)!\,(J-\mu+1)!\right]^2, \quad (15)$$

Senkrechtkomponenten, $M'_F = M_F + 1$:

$$\text{Int.} = \left[\sum X_\mu X'_{\mu+1}(I+M_I)!\,(I-M_I)!\,(J+\mu+1)!\,(J-\mu)!\right]^2. \quad (16)$$

Man setzt die verschiedenen X-Werte für Anfangs- und Endniveau der betreffenden Komponente in diese Formeln ein und summiert über den Index μ. Bei dieser Summation bleibt dann $M_F = \mu + M_I$ konstant. Die Quantenzahlen beziehen sich bei unserer Wahl alle auf das Anfangsniveau, das Endniveau liefert nur den X'-Wert. In einfachen Fällen, wo jedes Niveau nur ein X hat, haben die obenstehenden Summen also nur je einen Term.

In einem so starken Felde, daß man für die X sowohl des Anfangs- wie auch des Endzustandes nur die nullte Näherung in A zu berücksichtigen braucht, wird die Intensität vieler Komponenten wegen der Formeln (9) gleich Null. Für diesen Extremfall gilt dann die Auswahlregel, daß M_I sich bei einem Übergang nicht ändert*. Die Resultate werden dann mit der früher gegebenen Behandlung** dieses Extremfalles identisch. Es folgt auch, daß der Wert von M_I in diesem Falle die Intensitäten nicht beeinflußt. Wenn aber das Feld nicht in dem Maße „ganz stark" ist, so werden Komponenten auftreten, welche einer Änderung von M_I um $+1$ und -1 entsprechen. Diese Linien werden „verbotene" Komponenten genannt, eigentlich unrichtigerweise, denn die Totalprojektion M_F ändert sich bei solchen Übergängen immer nur um $+1$, 0 und -1. Ein anderes Merkmal für den unvollständigen Paschen-Back-Effekt sind kleine Asymmetrien im Zeemanbild, welche von der zweiten Näherung in Formel (7) herrühren.

In sehr schwachen Feldern geben die Intensitätsformeln automatisch die Auswahlregel für F, nach welcher F sich auch nur um $+1$, 0 und -1 ändern kann. Die Intensitäten in Abwesenheit des Feldes werden mit den Kronigschen Multiplettintensitäten identisch, wenn man diese mit Hilfe unserer Tabelle 1 übersetzt***. Diese Übersetzung liefert auch die Zeemaneffektintensitäten im schwachen Felde unmittelbar****.

---

* Analog der Regel beim Paschen-Back-Effekt gewöhnlicher Multipletts, wo M_S sich nicht ändern darf.

** E. Back u. S. Goudsmit, l. c.

*** Man vergleiche die Arbeit über Wismuthyperfeinstruktur in diesem Heft S. 1 ff.

**** Es muß bemerkt werden, daß die Störungsrechnungen von Darwin, welchen wir hier gefolgt sind, sich für die Betrachtungen in starken Feldern viel besser eignen als für die Beschreibung des Zeemaneffektes in schwachen Feldern. Dies hängt damit zusammen, daß die ungestörten Eigenfunktionen bei Darwin gerade die im sehr starken Felde sind. (D. h. hier „vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenhüllenmagnetismus".)

Anwendungsbeispiele. Das bei weitem interessanteste Beispiel ist die Thalliumlinie λ 3775, welche von E. Back und J. Wulff sehr eingehend in verschiedenen Feldstärken untersucht worden ist*. Die Übereinstimmung mit den Rechnungen ist so ausgezeichnet, daß man dies nicht so sehr als eine Bestätigung der Theorie, sondern viel mehr als einen Beweis für die außerordentliche Genauigkeit der experimentellen Ergebnisse dieser Autoren betrachten kann. Für die Beschreibung dieser Linie, welche zugleich ein Rechenbeispiel für die Theorie darbietet, verweisen wir auf die betreffende Arbeit.

Wir werden uns hier ausschließlich mit der Anwendung auf Wismutlinien beschäftigen. Wegen der beträchtlichen Größe des Kernmoments ($I = 4\frac{1}{2}$) sind die Zeemaneffekte sehr kompliziert, und es läßt sich die Rechnung nicht so leicht mit der Beobachtung vergleichen. Dennoch zeigt sich auch hier die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment viel schöner, als man bei der Kompliziertheit der Linien hätte erwarten können.

Wir wollen zuvor betonen, daß nur die Rechnungen von uns herrühren. Die Aufnahmen sind von E. Back mit dem großen Tübinger Gitter gemacht worden und sie sind eigentlich ein Teil einer anderen Arbeit in diesem Heft**. Es war uns sehr wertvoll, unsere Formeln an diesen Ergebnissen prüfen zu können, und wir sind Herrn Back für die Überlassung seines schönen Materials sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Figuren 4 bis 13.

Alle Aufnahmen sind im selben Felde von 43350 Gauß gewonnen. Die linke Figur gibt jeweils die Parallel-, die rechte die Senkrechtkomponenten. Der obere Maßstrich am unteren Bildrand bedeutet 1 cm^{-1}, der untere 0,1 Å. Das Photometer vergrößerte die Originalplatten 33mal.

Die Figuren unterhalb der Photometerkurven stellen die Rechenergebnisse dar. Bei unauflösbaren Komponentengruppen wurde ein Rechteck gezeichnet, dessen Ränder die Lage der äußeren Komponenten und dessen Inhalt die Gesamtintensität angeben. Wenn mehrere solcher Gruppen sich überlagerten, wurden diese stufenweise aufgebaut. Es ist selbstverständlich, daß ein solches Verfahren nicht ganz einwandfrei ist, aber wegen der ungeheuren Kompliziertheit der Linien ist es das einzig mögliche. Andererseits sind auch die Photometerkurven nur Schwärzungskurven und sagen nur sehr wenig aus über die wirklichen Intensitätsverhältnisse. Bei einem Vergleich der Kurven soll man also nicht zuviel Wert auf die Intensitäten legen, sondern besonders die Lagen der Komponenten und deren Asymmetrien betrachten.

Die g-Werte wurden vorzugsweise aus den meist symmetrischen Aufspaltungen bestimmt***. Für zwei Niveaus****, $^2D_{2\frac{1}{2}}$ und $^2P_{1/2}$, ist der g-Wert

* E. Back u. J. Wulff, in diesem Heft S. 31 ff.

** P. Zeeman, E. Back u. S. Goudsmit, dieses Heft S. 1 ff.

*** Man vergleiche besonders E. Back u. S. Goudsmit, l. c.

**** Für das Termschema des Wismuts sehe man P. Zeeman, E. Back u. S. Goudsmit, dieses Heft S. 2.

durch die g-Summenregel vollständig festgelegt. In einigen Fällen jedoch mußte der g-Wert aus einem komplizierten Zeemaneffekt bestimmt werden und ist deshalb nicht sehr genau, der Fehler kann dann wohl etwa 2 bis 3% betragen.

λ 4722. $^2D_{1^1/_2}$, $g = 1{,}225$; $1_{1/_2}$, $g = 2{,}088$. Diese Linie wurde sehr eingehend in der oben zitierten Arbeit von E. Back und S. Goudsmit besprochen. Die Aufnahme hier war mit Absicht sehr stark überbelichtet und zeigt sehr deutlich die mit × angemerkten „verbotenen" Komponenten. Wegen der Überbelichtung darf man die Intensität der Hauptkomponenten (maximale Schwärzung) nicht mit denen der verbotenen Komponenten vergleichen. Die verbotenen Parallelkomponenten rühren von Übergängen her, wobei M_I um 1 springt und M_J auch um 1 in entgegengesetzter Richtung, sie liegen deshalb genau dort, wo die normalen Senkrechtkomponenten sind*. Die ganz schwachen, aber auf der Originalplatte sehr deutlichen äußeren verbotenen Senkrechtkomponenten entsprechen einer Änderung von M_I um 1 und von M_J um 2 in der entgegengesetzten Richtung. Die wesentlich vollkommeneren neuen Aufnahmen dieser Linie, welche in dem „Nachtrag" von E. Back und J. Wulff (dieses Heft, S. 11) vergrößert wiedergegeben sind, lagen bei Ausführung der Photometrierung noch nicht vor.

Es wurde früher** mitgeteilt, daß die normalen Parallel- und äußeren Senkrechtkomponenten einen unerklärten Intensitätsabfall nach innen zeigen. Die jetzigen Rechnungen zeigen, daß dies durch eine ungleichmäßige Lagerung der unaufgelösten Komponenten jeder Gruppe vorgetäuscht ist. Die Einzelkomponenten rücken nach außen zu näher zusammen, was eine größere Schwärzung verursacht.

λ 4121. $^2P_{1_{1/_2}}$, $g = 0{,}667$; $5_{1_{1/_2}}$, $g = 1{,}30$. Wegen der großen Hyperfeinstruktur der beiden Niveaus befindet sich diese Linie in einem Aufspaltungsstadium etwa mitten zwischen „schwachem Feld" und „Paschen-Back-Effekt". Weil für beide Niveaus $J = {}^1/_2$ ist, so konnten die Rechnungen für diese Linie exakt durchgeführt werden. Die Auflösung der inneren Senkrechtkomponenten ist nur vorgetäuscht, es ist die Überlagerung von 19 unregelmäßig verteilten Einzelkomponenten. Die Auflösung einiger wirklicher Einzelkomponenten im Parallelbild ist auf der Originalplatte viel deutlicher als in der Photometerkurve.

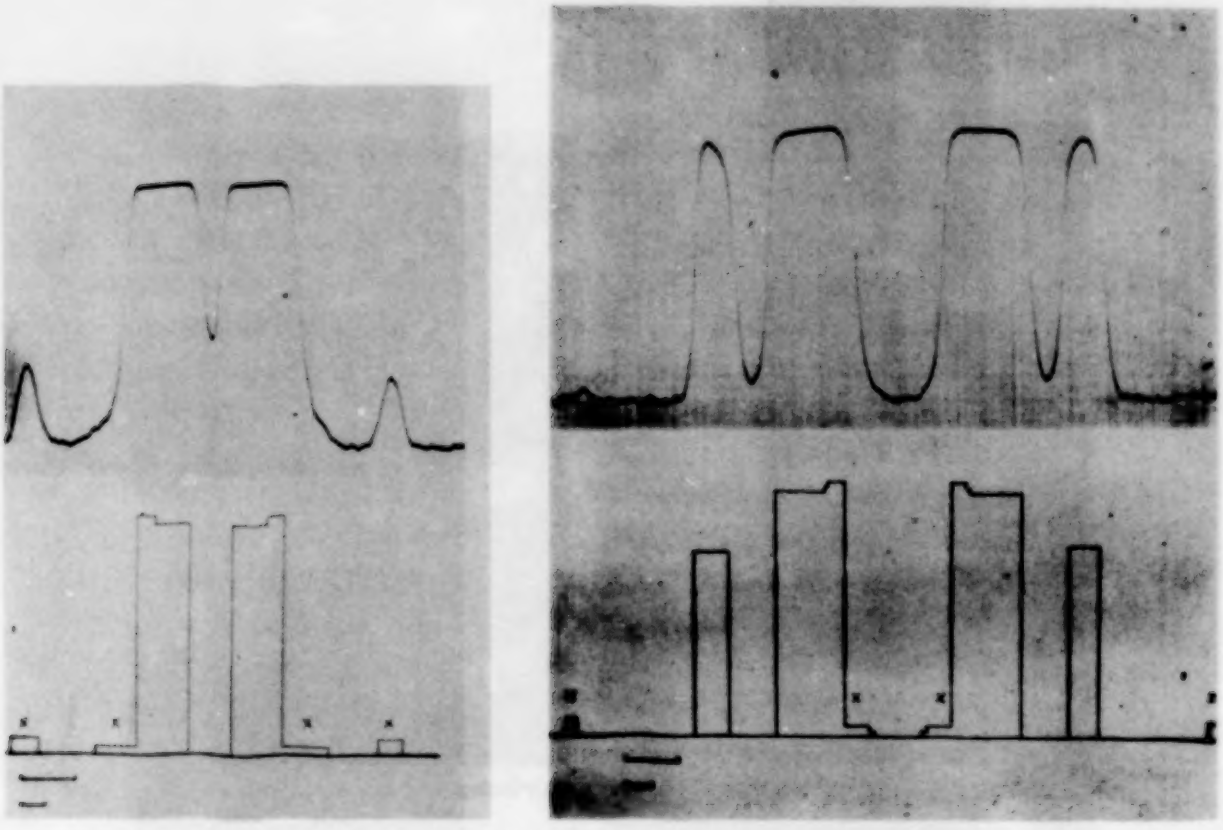
λ 3596. $^2P_{1_{1/_2}}$, $g = 0{,}667$; $8_{1^1/_2}$, $g = 0{,}98$. Das Zeemanbild ist sehr verwickelt und gedrängt und eignet sich deshalb nicht sehr für einen Vergleich mit der Rechnung.

λ 3511. $^2D_{2^1/_2}$, $g = 1{,}20$; $2_{1^1/_2}$, $g = 0{,}79$. Die Komponenten dieser sehr interessanten Linie wurden in zweiter Näherung berechnet und man sieht, daß die Lagenasymmetrien in schöner Übereinstimmung sind mit den Beobachtungen. In der Mitte der Senkrecht- und auf der Außenseite der Parallelkomponenten sind Spuren von verbotenen Komponenten vorhanden.

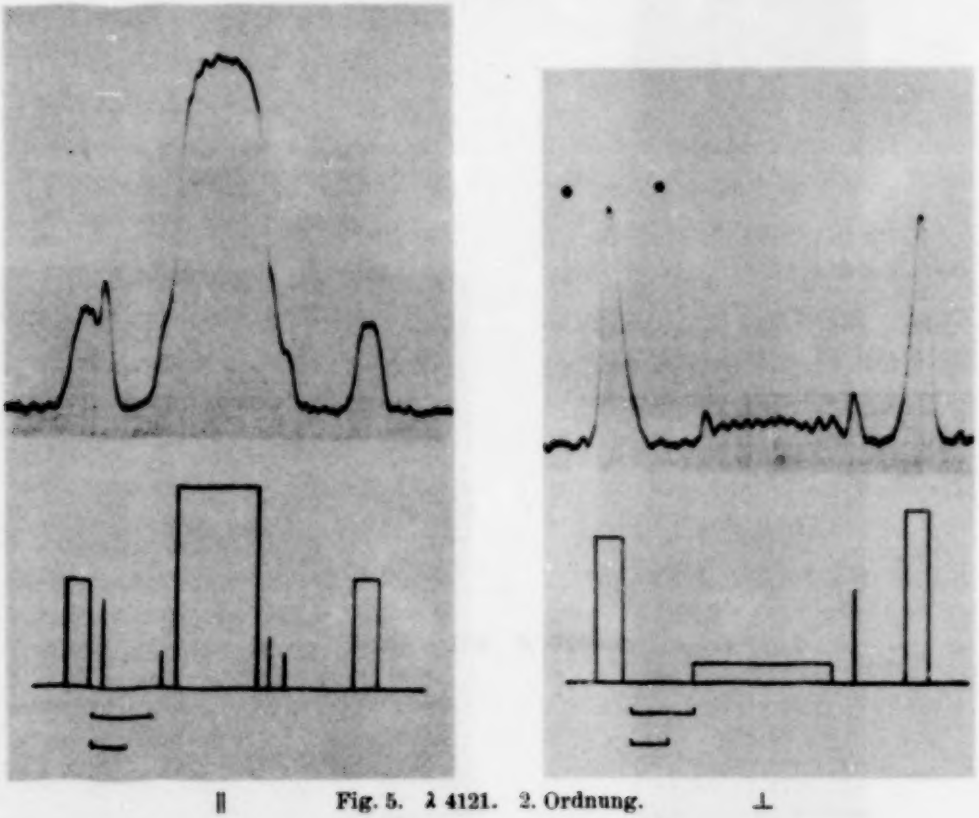
---

* Man muß deshalb peinlich darauf achten, daß nicht mangelhafte Polarisation im Spektralapparat diese Komponenten vortäuscht!

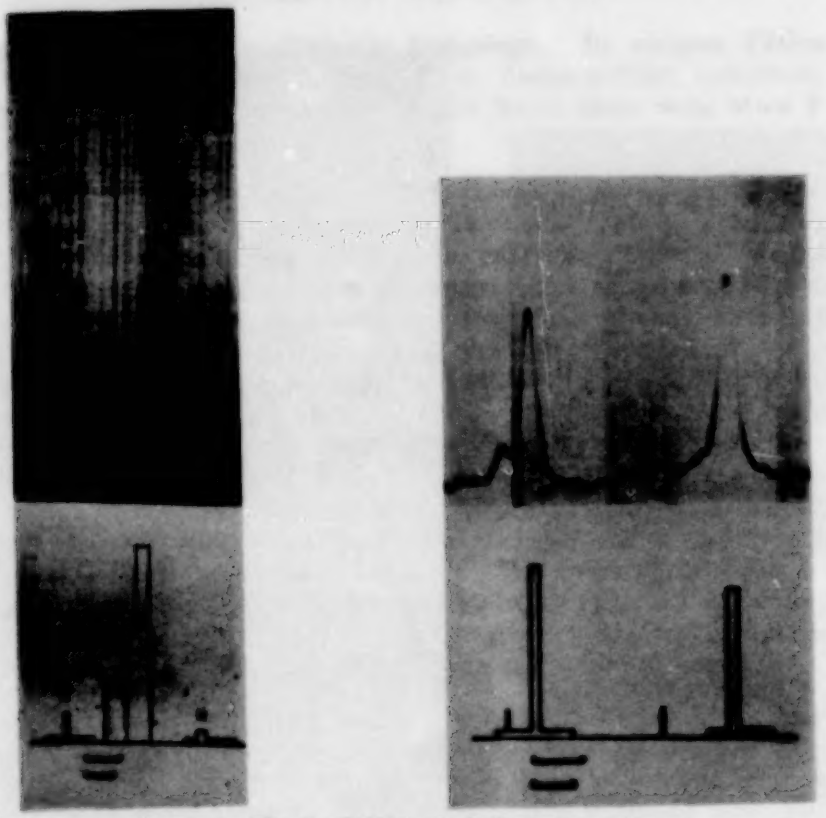
** E. Back u. S. Goudsmit, l. c.



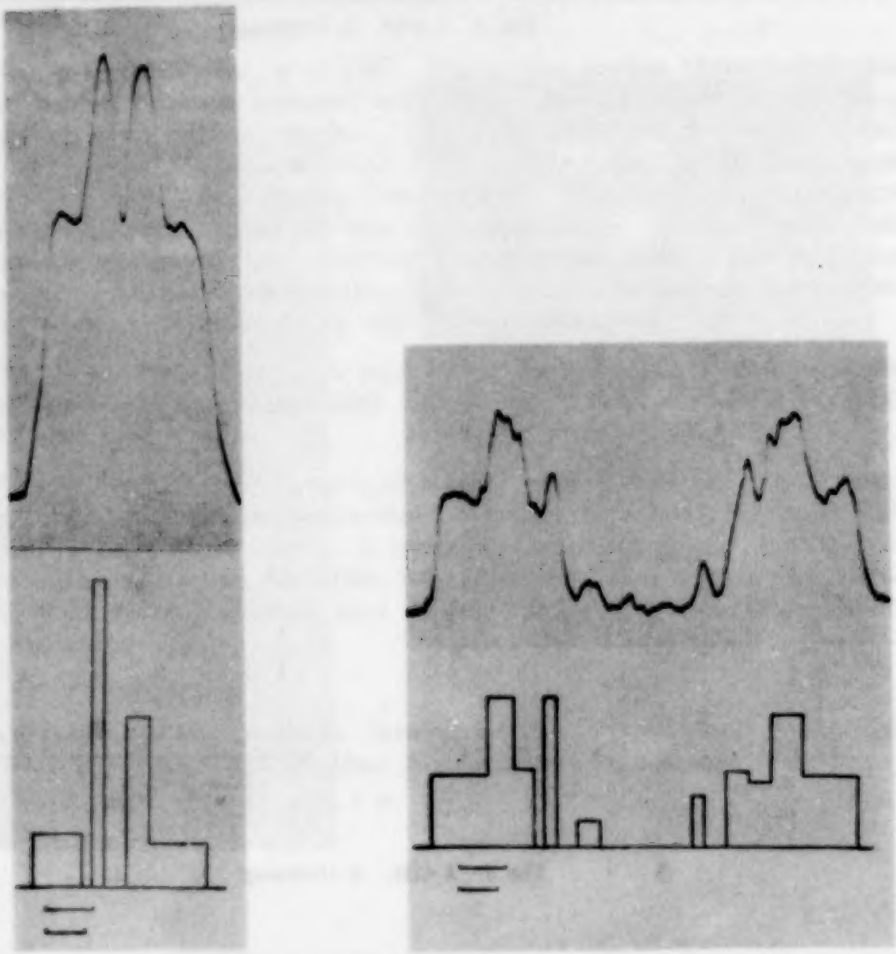
∥ Fig. 4. λ 4722. 2. Ordnung. ⊥



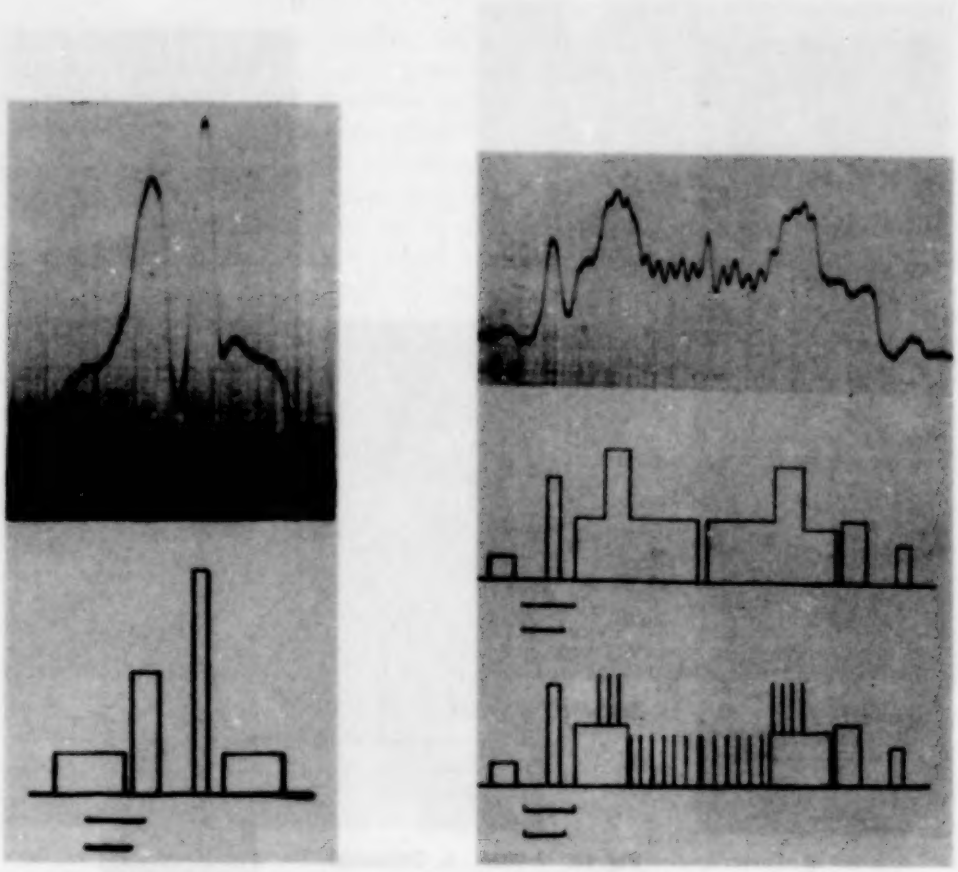
∥ Fig. 5. λ 4121. 2. Ordnung. ⊥



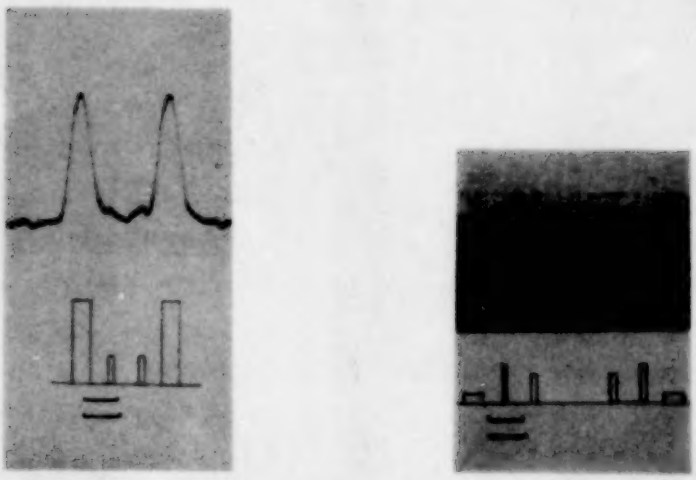
‖ Fig. 6. λ 3596. 3. Ordnung. ⊥



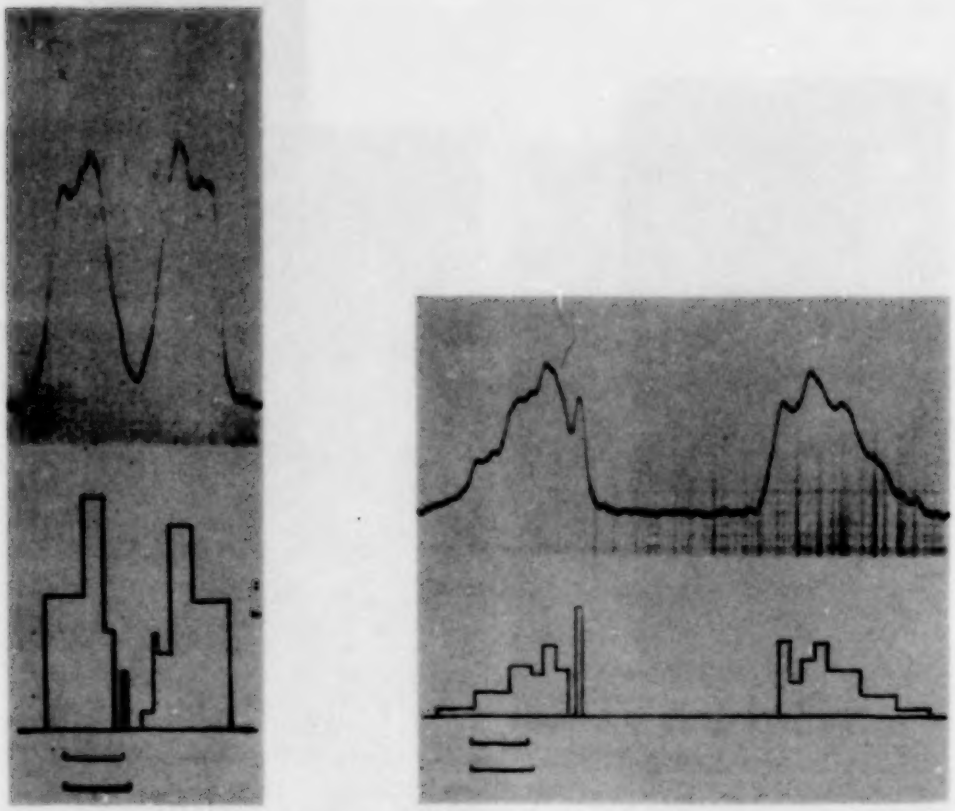
‖ Fig. 7. λ 3511. 3. Ordnung. ⊥



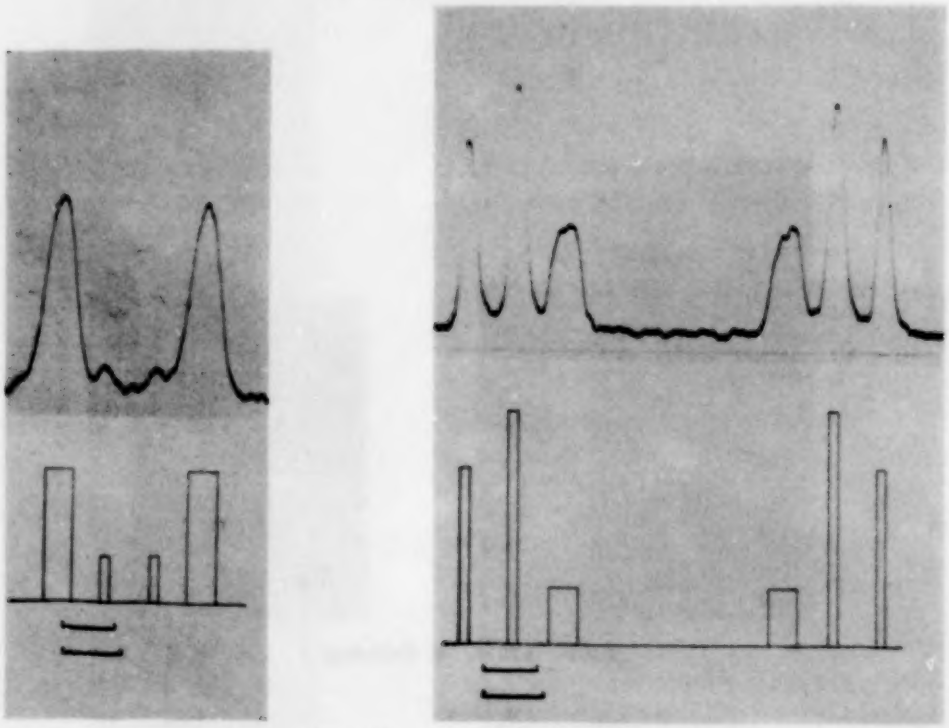
∥ Fig. 8. λ 3897. 4. Ordnung. ⊥



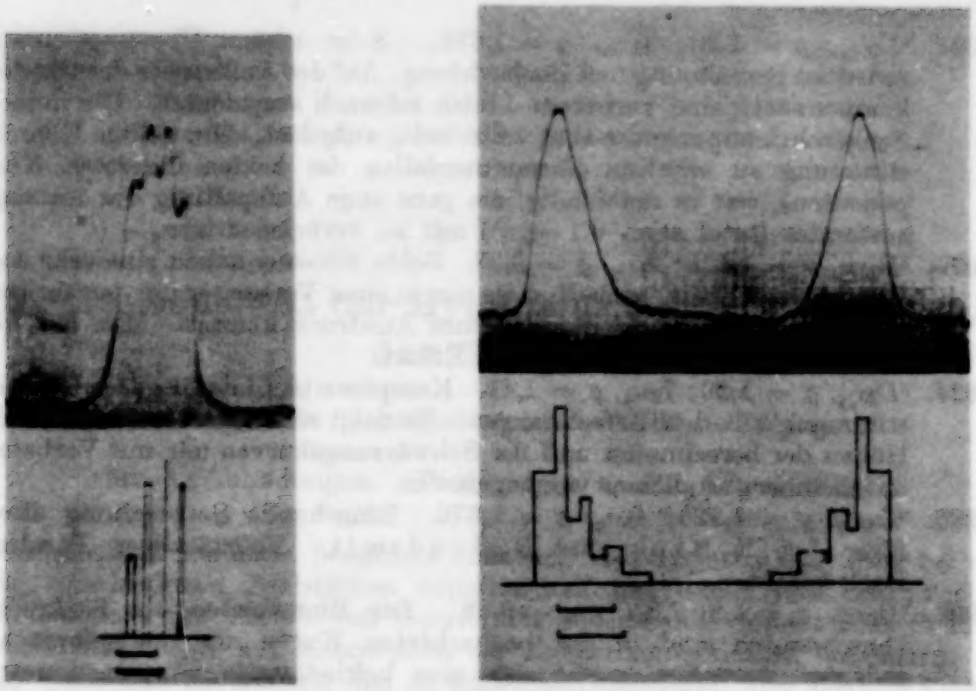
∥ Fig. 9. λ 3078. 3. Ordnung. ⊥



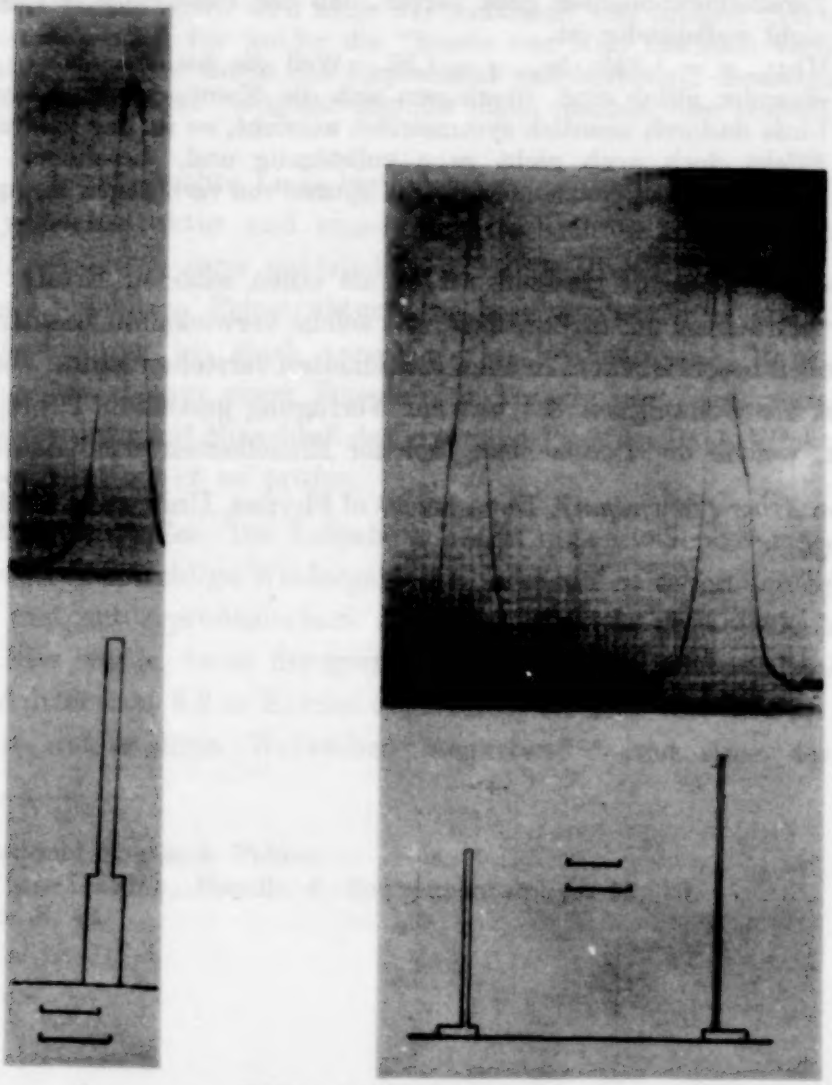
‖ Fig. 10. λ 3024. 5. Ordnung. ⊥



‖ Fig. 11. λ 2989. 5. Ordnung. ⊥



∥ Fig. 12. λ 2938. 5. Ordnung. ⊥



∥ Fig. 13. λ 2898. 5. Ordnung. ⊥

λ 3397. $^2D_{2^1/_2}$, $g = 1{,}20$; $4_{1^1/_2}$, $g = 1{,}676$. Sehr schöne Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung. Auf der Außenseite der Parallelkomponenten sind verbotene Linien schwach angedeutet. Die inneren Senkrechtkomponenten sind vollständig aufgelöst. Um völlige Übereinstimmung zu erhalten (Zusammenfallen der beiden innersten Komponenten), war es notwendig, die ganz enge Aufspaltung des Anfangszustandes (total etwa 0,1 cm^{-1}) mit zu berücksichtigen.

λ 3076. $^2D_{1^1/_2}$, $g = 1{,}225$; $2_{1^1/_2}$, $g = 0{,}79$. Beide Niveaus haben eine sehr enge Hyperfeinstruktur, weshalb diese nur in einer Verbreiterung der übrigens normalen Zeemankomponenten zum Ausdruck kommt. Man hat hier also vollständigen Paschen-Back-Effekt.

λ 3024. $^2D_{2^1/_2}$, $g = 1{,}20$; $7_{2^1/_2}$, $g = 1{,}41$. Komplizierte Linie in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen. Es zeigt sich hier deutlich, daß die Höhen der berechneten und der Schwärzungskurven nur mit Vorbehalt miteinander verglichen werden dürfen.

λ 2989. $^2D_{1^1/_2}$, $g = 1{,}225$; $4_{1^1/_2}$, $g = 1{,}676$. Eingehende Besprechung dieser Linie bei E. Back und S. Goudsmit. Vollständiger Paschen-Back-Effekt.

λ 2938. $^2D_{2^1/_2}$, $g = 1{,}20$; $8_{1^1/_2}$, $g = 0{,}98$. Die Einzelheiten der Senkrechtkomponenten sind in der beobachteten Kurve nur mangelhaft angedeutet, trotzdem ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung. Aus der Asymmetrie der Parallelkomponenten geht hervor, daß der Paschen-Back-Effekt noch nicht vollständig ist.

λ 2898. $^2D_{1^1/_2}$, $g = 1{,}225$; $5_{1^1/_2}$, $g = 1{,}30$. Weil die beiden g-Werte so nahe einander gleich sind, überlagern sich die Komponenten. Obwohl die Linie dadurch ziemlich symmetrisch aussieht, so ist der Paschen-Back-Effekt doch noch nicht ganz vollständig und, besonders auf den Originalaufnahmen, sind schwache Spuren von verbotenen Komponenten vorhanden.

Zusammenfassend glauben wir es als einen schönen Erfolg für die Theorie betrachten zu dürfen, daß man solche verwickelten Zeemaneffekte, wie die oben beschriebenen, in allen Einzelheiten verstehen kann. Wesentlich dafür ist die Genauigkeit der uns zur Verfügung gestellten Tübinger Aufnahmen, welche die Beobachtung solcher Einzelheiten ermöglichten.

Ann Arbor (Michigan), Department of Physics, University of Michigan, Juni 1930.

Der Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur von λ 3775 Å des Thallium.

Von **E. Back** in Hohenheim und **J. Wulff** in Tübingen*.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1930.)

Der Zeemaneffekt dieser besonders einfachen Hyperfeinstruktur wird bei drei sehr verschiedenen Feldstärken experimentell festgestellt und das Ergebnis mit den nach der Theorie von Goudsmit und Bacher (dieses Heft S. 13 ff.) errechneten Lagen und Intensitäten der Zeemankomponenten verglichen. Es zeigt sich, daß die Theorie den in schwachen, mittleren und starken Feldern tatsächlich beobachteten Zeemaneffekt (Paschen-Back-Effekt) auf das genaueste wiedergibt. Insbesondere wird auch das Auftreten von solchen „verbotenen" Zeemankomponenten, für welche die Theorie von Null merklich verschiedene Intensitäten errechnet, durch das Experiment voll bestätigt; die beigegebenen (nicht retuschierten) Originalvergrößerungen machen dies ersichtlich.

Die hier untersuchte Linie bietet ein ungewöhnlich einfaches Beispiel einer Hyperfeinstruktur und eignet sich nach ihrer Lage im Spektrum wie nach der Größe ihrer natürlichen Feinaufspaltung (d. i. *ohne* äußeres Magnetfeld, „feldlose Feinstruktur") in besonderem Maße zur Zeemaneffektuntersuchung bei stark verschiedenen Feldstärken. Man hat die Möglichkeit an diesem *einen* Beispiel die Theorie des Zeemaneffekts der Hyperfeinstruktur mit Einschluß des gesamten Paschen-Back-Effekts durch das Experiment exakt zu prüfen.

1. Experimentelles. Die Aufgabe erfordert neben vollendeter Auflösung der Zeemantypen richtige Wiedergabe der Intensitäten durch den Spektralapparat und gut reproduzierbare schwache, mittlere und starke Magnetfelder. Dies wurde durch die große Tübinger Konkavgitteraufstellung** (Rowlandgitter von 6,3 m Krümmungsradius) erreicht mit dem im Gitterraum fest aufgestellten Weisschen Magneten*** und einer darin ein-

---

* National Research Fellow.

** Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys. **22**, 50.

*** l. c. S. 40.

gebauten Vakuumbogenlampe*. Die Abstufung der Feldstärken wurde durch Regulierung des felderregenden Stroms bewirkt, insgesamt wurden drei verschiedene Feldstärken angewendet (Tabelle 1):

Tabelle 1. Feldstärkestufen.

Strom in Amp.	H in Gauß	Grad der Reproduzierbarkeit
3,60	17 050	$\pm$ 1½ %
9,10	29 700	$\pm$ ½
74,00	43 350	$\pm$ 0,1 % das ist identisch mit der Größe des Meßfehlers der Feldbestimmung

Bei der größten der drei Feldstärken (Strom aus 10 kW-Dynamomaschine) ist Sättigung erreicht, Schwankungen der Stromstärke um $\pm$ 1 Amp. sind ohne Einfluß auf die Linienschärfe. Für das mittlere und

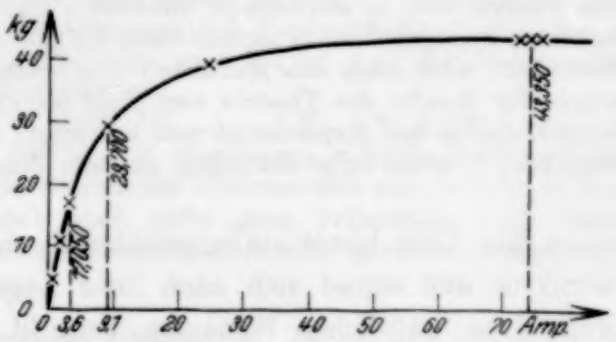


Fig. 1. Eichkurve des Magneten.

kleinste Feld wurde der Strom aus einer im übrigen unbelasteten 24 Volt-Batterie entnommen und durch einen Nebenschlußwiderstand fein reguliert. Wie Fig. 1 zeigt, liegt $H = 17050$ Gauß im steilsten Teil der Eichkurve unseres Magneten, Stromschwankungen $> 0{,}05$ Amp. machten sich hier schon als Linienunschärfe bemerkbar, auch die Reproduzierbarkeit (Tabelle 1, Spalte 3) dieser Feldstärke ist entsprechend gering (Tabelle 1), während sie beim mittleren Feld erheblich besser, beim stärksten Feld vollkommen ist.

Bei jeder der drei Feldstärken wurden fünf verschiedene Aufnahmearten durchgeführt: 1. ohne Polarisationsanalyse; 2. Schwingungen senkrecht zur Feldrichtung (σ-Komponenten); 3. Schwingungen parallel zur Feldrichtung (π-Komponenten); 4. und 5. je eine Aufnahme der Art 2. und 3., jedoch wurde hier sofort nach Ausschalten des Magnetfeldes bei

* l. c. S. 61.

unveränderter Plattenstellung die feldlose Linie in den Zeemantypus hineinphotographiert.

Aufnahmeart 1. mit 2. und 3. ermöglicht die relative Lage der σ- zu den π-Komponenten bei jeder Feldstärke exakt zu ermitteln. Aufnahmeart 4. und 5. liefert die Lage der Zeemankomponenten relativ zur feldlosen Linie* für jede der Feldstärken. Das Verfahren 4. bzw. 5. ist zwar nicht völlig zuverlässig, weil Temperaturänderungen des Gitters während der mehrstündigen Belichtungsdauer eine Verschiebung der feldlosen Linie gegen den Zeemantypus nach unserer Erfahrung bis etwa $^1/_{100}$ Å bewirken können, aber es kontrolliert doch mit voller Sicherheit die Komponentenzuordnung aus 2. und 3. zu 1. Es ist dadurch gewährleistet, daß in der weiter unten ausgeführten Vergleichung von Theorie und Experiment Fehler oder Zweifel in der Zuordnung beobachteter und berechneter Komponenten ausgeschlossen sind. Die maßstäbliche Zeichnung der ausgewerteten Zeemanaufnahmen (Fig. 3, 4, 5 und 11) ist auf diese Weise ausgeführt und zeigt die relative Lage der π- und σ-Komponenten zueinander und zur feldlosen Linie.

Die Messung der Platten geschah mit einem Zeissschen Komparator. Die *Intensitäten* (in den Tabellen mit Zahlen von 0 bis 10 für jede Polarisationsart getrennt angegeben, stärkste Komponente = 10, in den Zeichnungen durch die Strichlängen ausgedrückt) beruhen lediglich auf *Schätzung*, sie bedeuten also nur eine *Rangordnung* der Intensität der Zeemankomponenten innerhalb jedes Typus, keinesfalls wirkliche Zahlenverhältnisse, jedoch ist die Rangordnung — sofern nicht gerade zwei Intensitäten als „gleich" geschätzt sind — aus jedem Plattenbild zweifelsfrei zu entnehmen (vgl. die Vergrößerungen, Fig. 12). Die Belichtungsdauer der Aufnahmen betrug je 1 bis $3^1/_2$ Stunden, zur Messung wurde ausschließlich die dritte und vierte Gitterordnung benutzt.

Vorbedingung der Analyse ist sichere Vermeidung von Selbstumkehr der Linie: bei Verwendung reinen Thalliums als Elektrodenmetall ist die starke Mittelkomponente der feldlosen Linie (vgl. Fig. 2 und Fig. 12, Bild 1) stets doppelt, d. i. selbstumgekehrt, was dadurch bewiesen ist, daß bei Anwendung von Legierungen geringen Thalliumgehalts als Elektrodenmetall diese Komponente einfach und scharf wird (vgl. Bild 1 der Fig. 12). Als geeignete Legierungen wurden durch Ausprobieren

* Vgl. Fig. 12, Bild 1, 2, 3. Bild 1 ist die Linie ohne Magnetfeld, Bild 3 der Zeemaneffekt ohne Polarisation bei $H = 39000$ Gauß, in diesen ist in Bild 2 die feldlose Linie hineinphotographiert (III. Gitterordnung, fünffache Vergrößerung). Nach rechts wachsende Wellenzahlen.

die Zusammensetzungen Cd + 1½% Tl oder Bi + 3% Tl gefunden (% = Gewichtsprozent). Zur Feldstärkemessung diente die stets gleichzeitig in dritter Gitterordnung mitaufgenommene Cd-Linie doppelt normaler Aufspaltung $\lambda = 4678$ Å.

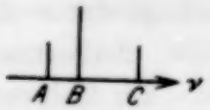


Fig. 2. Die Hyperfeinstruktur der Tl-Linie 3775 Å (ohne äußeres Magnetfeld).

2. Messungsergebnisse. Fig. 2 zeigt die feldlose Hyperfeinstruktur der Linie, die gemessenen Komponentenabstände* dieser Triplettstruktur A, B, C sind: $A - B = 0{,}057$ Å $= 0{,}405\ \mathrm{cm}^{-1}$; $B - C = 0{,}101$ Å $= 0{,}708\ \mathrm{cm}^{-1}$. Von A nach B wachsen die Wellenzahlen. Die geschätzten relativen Intensitäten sind $A = 5$, $B = 10$, $C = 5$ (Fig. 12, Bild 1).

Tabelle 2. Zeemaneffekt bei $H = 17\,350$ Gauß.

Kompon.-Nr.	Intensitäten geschätzt	$\Delta\lambda$ in Å	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
a) Ohne Polarisationsanalyse.			
d	—	— 0,427	+ 3,00
8	10	— 0,408	+ 2,86
c	—	— 0,388	+ 2,72
b	—	— 0,325	+ 2,28
7	8	— 0,318	+ 2,23
6	10	— 0,268	+ 1,88
a	—	— 0,251	+ 1,76
5	3	— 0,191	+ 1,34
4	7	— 0,153	+ 1,07
3	8	— 0,112	+ 0,786
2	7	— 0,062	+ 0,434
1	8	— 0,000	+ 0,000
b) Senkrecht zur Feldrichtung schwingende Komponenten.			
7	9	— 0,426	+ 2,99
6	9	— 0,327	+ 2,29
5	1	— 0,302	+ 2,12
4	0,5	— 0,243	+ 1,70
3	3	— 0,188	+ 1,32
2	6	— 0,061	+ 0,426
1	10	0,000	0,000
c) Parallel schwingende Komponenten.			
5	3	— 0,368	+ 2,58
4	10	— 0,241	+ 1,69
3	8	— 0,135	+ 0,947
2	10	— 0,088	+ 0,615
1	3	0,000	0,000

* Verf. (B) Ann. d. Phys. **70**, 367, 1924. Die Mittelwertsbildung über alle gelegentlich vorliegender Arbeit gemachten feldlosen Aufnahmen hat ein unbedeutend abweichendes Ergebnis geliefert: $A - B = 0{,}0594$ Å $= 0{,}4167\ \mathrm{cm}^{-1}$, $B - C = 0{,}1037$ Å $= 0{,}7274\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die nachstehenden theoretischen Rechnungen sind mit den alten Zahlenwerten 0,40 und 0,71 cm^{-1} durchgeführt. Die geringfügige Abweichung der Rechnungsergebnisse mit den neuen statt mit den alten Zahlen würde in den maßstäblichen Zeichnungen (Fig. 3, 4, 5, 11) gar nicht in Erscheinung treten.

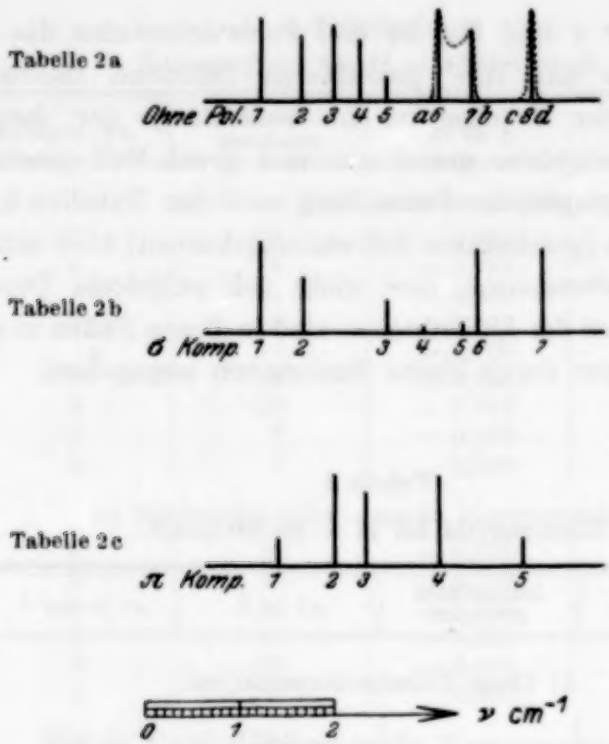


Fig. 3. Zeemaneffekt von Tl 3775 Å. H = 17050 Gauß.

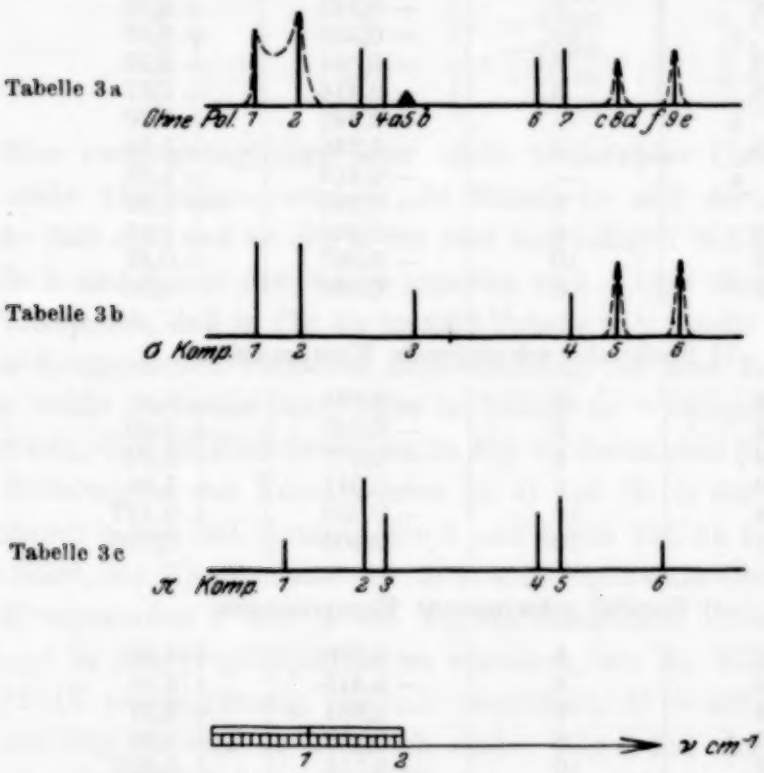


Fig. 4. Zeemaneffekt von Tl 3775 Å. H = 29700 Gauß.

In Tabelle 2 bis 4 sind für die drei Feldstärkestufen die Lagen der Zeemankomponenten und ihre geschätzten relativen Intensitäten angegeben, in jeder der Tabellen ist die Wellenlänge der langwelligsten Komponente als Bezugslinie genommen und gleich Null gesetzt. Fig. 3, 4, 5 enthalten die graphische Darstellung von den Tabellen 2, 3, 4 (die gestrichelten Kurven [geschätzten Schwärzungskurven] über einigen Komponenten deuten Verbreiterung bzw. nicht voll aufgelöste Doppelkomponenten an, die Grenzen der Linienbreiten sind in diesen Fällen in der Tabelle und zugehörigen Figur durch kleine Buchstaben angegeben).

Tabelle 3.

Zeemaneffekt bei $H = 29700$ Gauß.

Kompon.-Nr.	Intensitäten geschätzt	$\Delta\lambda$ in Å	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
		a) Ohne Polarisationsanalyse.	
f	—	— 0,651	+ 4,57
9	6	— 0,629	+ 4,41
e	—	— 0,603	+ 4,23
d	—	— 0,559	+ 3,92
8	5	— 0,545	+ 3,82
c	—	— 0,523	+ 3,67
7	6	— 0,461	+ 3,23
6	5	— 0,424	+ 2,97
b	—	— 0,242	+ 1,70
5	1	— 0,225	+ 1,58
a	—	— 0,219	+ 1,53
4	5	— 0,198	+ 1,39
3	6	— 0,162	+ 1,14
2	10	— 0,067	+ 0,47
1	8	0,000	0,00
		b) Senkrecht schwingende Komponenten.	
6	8	— 0,634	+ 4,45
5	8	— 0,542	+ 3,80
4	4	— 0,477	+ 3,34
3	5	— 0,241	+ 1,69
2	10	— 0,068	+ 0,477
1	10	0,000	0,000
		c) Parallel schwingende Komponenten.	
6	3	— 0,570	+ 4,00
5	8	— 0,415	+ 2,91
4	6	— 0,381	+ 2,67
3	6	— 0,156	+ 1,09
2	10	— 0,118	+ 0,829
1	3	0,000	0,000

Tabelle 4.

Zeemaneffekt bei $H = 43350$ Gauß.

Kompon.-Nr.	Intensitäten geschätzt	$\Delta\lambda$ in Å	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
	a) Ohne Polarisationsanalyse.		
7	5	— 0,874	+ 6,13
6	5	— 0,782	+ 5,49
b	—	— 0,635	+ 4,46
5	8	— 0,621	+ 4,36
a	—	— 0,605	+ 4,24
4	10	— 0,255	+ 1,79
3	10	— 0,227	+ 1,59
2	7	— 0,069	+ 0,484
1	7	0,000	0,000
	b) Senkrecht schwingende Komponenten.		
6	10	— 0,870	+ 6,10
5	10	— 0,778	+ 5,46
4	1	— 0,655	+ 4,60
3	1	— 0,289	+ 2,03
2	10	— 0,069	+ 0,480
1	10	0,000	0,000
	c) Parallel schwingende Komponenten.		
7	6	— 0,805	+ 5,65
6	9	— 0,604	+ 4,24
5	7	— 0,558	+ 3,91
4	2	— 0,239	+ 1,68
3	7	— 0,203	+ 1,42
2	10	— 0,169	+ 1,19
1	6	0,000	0,000

Eine zwar geringfügige, aber leicht bemerkbare Unstimmigkeit soll hier nicht übergangen werden: In Tabelle 4c und der entsprechenden Fig. 5c fällt auf, daß an Stelle der *zwei* langwelligen π-Komponenten von Tabelle 2 und 3 hier *drei* solche getreten sind. Aber damit steht wieder in Widerspruch, daß in Fig. 5a (gemäß Tabelle 4a), welche doch gleichfalls alle π-Komponenten enthalten muß, ebenfalls nur *zwei* Komponenten an dieser Stelle zu finden sind. Die in Tabelle 4c wiedergegebene Messung ergibt nun, daß die *Zwischenräume* (in Fig. 5c durch zwei Pfeile angedeutet, den Mittelwerten der Komponenten (2, 3) und (3, 4) der Tabelle 4c entsprechend) genau mit Komponente 3 und 4 von Fig. 5a koinzidieren, was dazu führt, die Komponenten Nr. 2, 3, 4 in Fig. 5c als Umkehrungsränder der Komponenten 3 und 4 von Fig. 5a anzusehen. Diese Verhältnisse sind gut in den Originalplatten zu erkennen, wie die Bilder 4 und 5 der Fig. 12 (IV. Gitterordnung, fünffach vergrößert, $H = 43350$ Gauß) zeigen, die mit Fig. 5b und 5c identisch sind: Bild 5 hat drei enge π-Komponenten links der Mitte (d. i. Umkehrung), Bild 3 (ohne Polarisation)

an dieser Stelle nur zwei, und zwar völlig scharfe. Als die wahren Komponentenlagen hat man daher hier mit gutem Grunde die beiden Pfeile in Fig. 5c anzusehen. Dies ist für den nachfolgenden Vergleich von Theorie und Experiment wesentlich, weil gerade genau an den Pfeilstellen, und nur da, *zwei* π-Komponenten theoretisch berechnet werden.

3. Theoretisches. Die untersuchte Linie entspringt dem Übergang vom Anfangszustand $7\,s\,{}^2S_{1/2}$ nach dem Grundzustand $6\,p\,{}^2P_{1/2}$. Die

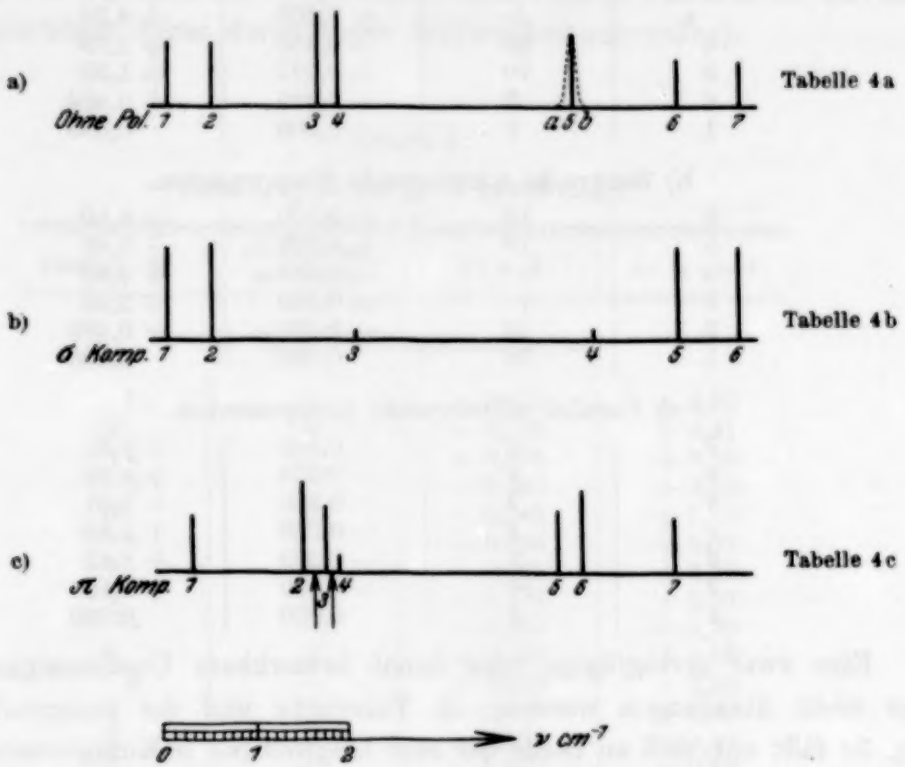


Fig. 5. Zeemaneffekt von Tl 3775 Å. H = 43350 Gauß.
(Bezüglich der zwei Vertikalpfeile siehe oben.)

Deutung der beobachteten Hyperfeinstruktur wurde von Schüler und Brück* gegeben, welche zeigten, daß nur die Annahme eines Kernmoments von der Größe $I = \frac{1}{2}$ diese Struktur erklären kann. Wenn $I = \frac{1}{2}$ ist, muß sich sowohl das Anfangsniveau ${}^2S_{1/2}$ wie das Endniveau ${}^2P_{1/2}$ (in beiden ist die Quantenzahl J des Elektronenhüllenmoments: $J = \frac{1}{2}$) je in zwei Hyperfeinniveaus aufspalten mit den Totalmomenten $F = (J \pm \frac{1}{2}) = 1$ und 0. Die Theorie verlangt, daß bei einem Niveauübergang sich F nur um $+1{,}0$ oder -1 ändert, dabei sind Übergänge von $F = 0$ zu $F' = 0$ „verboten". So kommen, wie Fig. 6 zeigt, die beobachteten drei Fein-

* H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **55**, 578, 1929.

komponenten der feldlosen Linien zustande. Das obere Niveau hat die beobachtete* Feinaufspaltung von 0,40 cm^{-1}, das Endniveau die von 0,71 cm^{-1}. Zwar scheint das nicht unbedingt eindeutig, da man das beobachtete Linienbild z. B. auch erhält, wenn man die Feinaufspaltungen von Anfangs- und Endzustand vertauscht. Das nun zu besprechende Verhalten der Linie im Magnetfeld beweist aber, daß die Anordnung nach Fig. 6

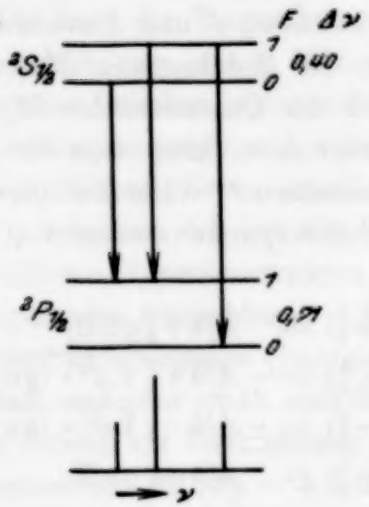


Fig. 6. Tl 3775 Å.
Niveauschema der Hyperfeinstruktur.

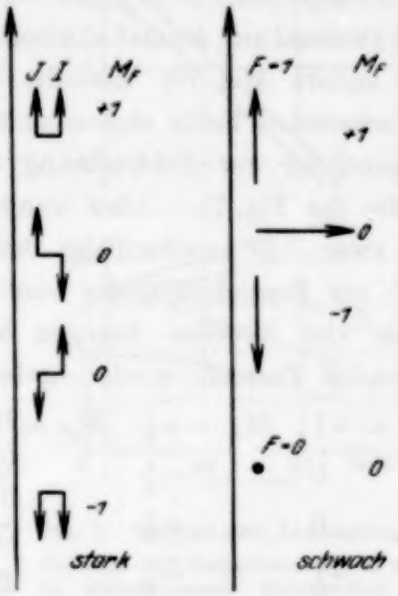


Fig. 7. Einstellung der Vektoren
im starken und schwachen Magnetfeld.

allein den Beobachtungstatsachen gerecht wird, alle sonstigen Möglichkeiten führen zu einem anderen als dem beobachteten Zeemaneffekt.

Da bei unserer Linie sowohl für den Anfangs- wie für den Endzustand J nur $\frac{1}{2}$ ist, und da andererseits auch I hier nur $\frac{1}{2}$ ist, so resultiert eine besonders einfache Hyperfeinstruktur. In einem äußeren Magnetfeld spaltet sich der Anfangs- und der Endzustand je in vier Niveaus auf, zwischen denen 14 Übergänge möglich sind (vgl. das Schema der Übergänge S. 41). Trotz der einfachen Verhältnisse ist der Zeemantypus der Linie mithin doch noch aus 14 Komponenten zusammengesetzt. Aber der Fall ist, verglichen mit anderen Hyperfeinstrukturen, immerhin so einfach, daß man an ihm die Verwandlung des Zeemantypus in magnetischen Feldern verschiedener Größe (Paschen-Back-Effekt) rechnerisch und experimentell in den Einzelheiten verfolgen kann.

Die Anwendung der Theorie des Paschen-Back-Effekts auf Hyperfeinstrukturen ist in der vorangehenden Arbeit von S. Goudsmit und

* Vgl. hierzu die Anmerkung S. 34.

R. F. Bacher* ausführlich dargestellt, aus ihr entnehmen wir die folgenden Formeln. Fig. 7 zeigt die Einstellung der Vektoren J, I, F zur Feldrichtung in starkem und schwachem Magnetfeld. Im *starken* Felde stellen sich J und I unabhängig voneinander ein, und zwar hat J die Projektion $M_J = \frac{1}{2}$ und $M_J = -\frac{1}{2}$ auf die Feldrichtung. Entsprechend hat das Kernmoment I die Projektionen $M_I = \frac{1}{2}$ und $M_I = -\frac{1}{2}$. Beide zusammen ergeben für die Totalprojektion M_F die Werte $M_F = 1, -1, 0$ und 0. Der Wert 0 tritt zweimal auf, einmal nämlich für das Wertepaar $M_J = \frac{1}{2}$ und $M_I = -\frac{1}{2}$, das andere Mal für dasselbe Wertepaar mit vertauschten Vorzeichen. Im *schwachen* Felde stellen sich nicht die Vektoren J und I unabhängig voneinander zur Feldrichtung ein, sondern ihr Totalmoment F (rechte Hälfte der Fig. 7). Aber wenn deshalb hier die Quantenzahlen M_J und M_I zwar ihre anschauliche Bedeutung verlieren, so kann man sie doch noch zur Bezeichnung der vier Zustände benutzen.** Die Energiewerte dieser vier Niveaus bezogen auf ihren Schwerpunkt werden von den folgenden Formeln wiedergegeben (1):

$$\left.\begin{array}{rrrl} M_F = +1 & M_I = +\frac{1}{2} & M_J = +\frac{1}{2} : E(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}) = & A/4 + \frac{1}{2} g o H, \\ 0 & -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} : E(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}) = & -A/4 + \frac{1}{2}\sqrt{A^2 + (g o H)^2}, \\ 0 & +\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} : E(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) = & -A/4 - \frac{1}{2}\sqrt{A^2 + (g o H)^2}, \\ -1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} : E(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) = & A/4 - \frac{1}{2} g o H. \end{array}\right\} \quad (1)$$

Hierin ist A die Intervallkonstante, sie ist in unserem einfachen Falle gleich der Intervallgröße selbst, d. h. für den Anfangszustand ist $A = 0{,}40$ und für den Endzustand $0{,}71\ \mathrm{cm}^{-1}$. g ist Landés Termaufspaltungsfaktor, d. i. $g = 2$ für ${}^2S_{1/2}$ und $g = {}^2/_3$ für ${}^2P_{1/2}$. Der Wert von o ist $4{,}698 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm}^{-1}$, nämlich $o = e/m \cdot 4\pi c$. Die Feldstärke H ist in Gauß zu messen. Die Energiewerte werden dann in Wellenzahlen (cm^{-1}) erhalten. Das Ergebnis der Rechnung ist in Fig. 8 dargestellt. Deutlich zeigt sich darin die Wirkung des Paschen-Back-Effekts: ganz links in der Figur (d. i. im schwächsten Felde) wird das Niveau mit $F = 1$ (d. i. $M_F = +1$, 0, -1) in *drei*, das Niveau mit $F = 0$ in *ein* Zeemanniveau aufgespalten, man erhält eine symmetrische Aufspaltung. Mit wachsendem Feld treten

* S. Goudsmit u. R. F. Bacher, Der Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur. Dieses Heft S. 13 ff. Hinsichtlich der Anwendung seiner Theorie auf den von uns behandelten Fall haben wir Herrn S. Goudsmit für weitgehendste Unterstützung auch an dieser Stelle herzlichst zu danken. Insbesondere hat Herr Goudsmit die theoretischen Lagen und Intensitäten der Zeemankomponenten für unsere drei Feldstärkestufen berechnet und danach den Entwurf für die Schlüsselfiguren 8 und 9 geliefert. Nur der ausdrückliche Wunsch von Herrn Goudsmit hat uns gehindert, seinen Namen als Mitverfasser zu nennen.

** Vgl. S. Goudsmit u. R. F. Bacher, l. c. S. 18.

aber alsbald unysmmetrische Verzerrungen ein. Im starken Felde (ganz rechts in der Figur) ist in erster Näherung* die Aufspaltung so, als ob kein Kernmoment vorhanden wäre, d. h. als ob der Vektor J mit den Projektionen $M_J = +\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ allein vorhanden sei. Das Hinzutreten des Kernmoments I spaltet jedes dieser Niveaus dann weiter in zwei nahe zusammenliegende Niveaus auf.

Die Lage der Zeemankomponenten der *Linie* erhält man, indem man die Energiedifferenzen zwischen je einem Zeemanniveau des Anfangszustands und einem des Endniveaus bildet; die so erhaltenen Zahlen (cm^{-1}) beziehen sich auf den Schwerpunkt der feldlosen Hyperfeinstruktur. Bei Berücksichtigung der Auswahlregel $\Delta M_F = 0$ oder ± 1 sind 14 Übergänge (Energiedifferenzen) möglich, und zwar erhält man für $\Delta M_F = 0$ sechs parallel zur Feldrichtung schwingende Komponenten, für $M_F = +1$ und -1 acht senkrecht schwingende nach dem Schema**:

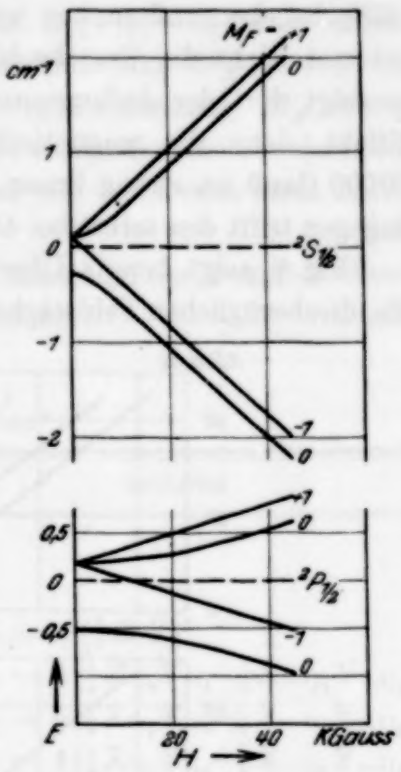


Fig. 8. Magnetische Aufspaltung des Anfangs- und Endniveaus von Tl 3775 Å in verschiedenen Feldstärken (die gestrichelten Linien bezeichnen die Schwerpunkte).

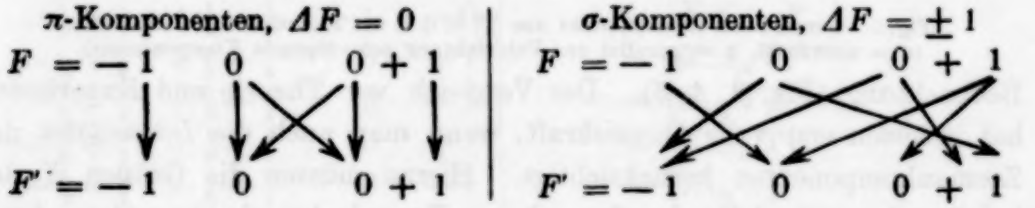


Fig. 9 stellt die Lagen der Zeemankomponenten der Linie 3775 Å dar als Funktion der Feldstärke, sie sind für jede Feldstärke aus den Energiewerten der Fig. 8 durch Differenzenbildung errechnet. Bei sehr kleinen Feldstärken ergibt sich für jede Polarisationsart ein symmetrischer Zeemantypus, der mit wachsendem Felde unsymmetrisch verzerrt wird und darin den beginnenden Paschen-Back-Effekt anzeigt. Die Unsymmetrie verschwindet wieder bei sehr großen Feldstärken, aber doch noch nicht

* D. h. wenn man die unter sich parallelen Schräglinien in Fig. 8 als die Ränder je *eines* dicken Schrägstriches betrachtet.

** In dem Pfeilschema fehlt versehentlich der Pfeil von − 1 oben nach 0 rechts unten (Anm. bei der Korrektur).

völlig bei der größten von uns erreichten Feldstärke (43350 Gauß). Man erkennt leicht die Ursache hierfür in den *Term*aufspaltungen der Fig. 8; es zeigt dort der Anfangszustand $^2S_{1/2}$ schon *vollständigen* Paschen-Back-Effekt, denn die magnetische Termaufspaltung wächst hier von etwa 20000 Gauß an streng linear mit dem Felde. Für den Endzustand $^2P_{1/2}$ dagegen trifft dies selbst bei 45000 Gauß noch nicht völlig zu.

Fig. 9 zeigt bereits Übereinstimmung von Lage und Anzahl der für die diesbezüglichen Feldstärken berechneten Zeemankomponenten mit der

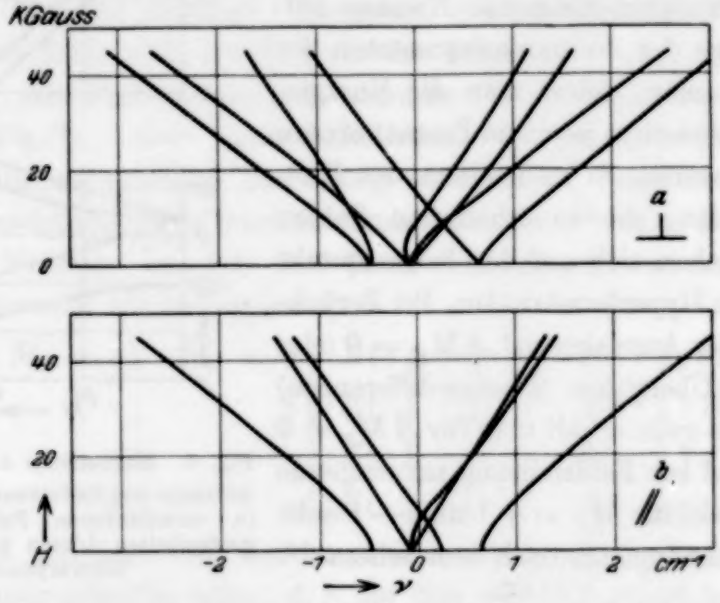


Fig. 9. Berechneter Zeemaneffekt von Tl 3775 Å als Funktion der Feldstärke. (a = senkrecht, b = parallel zur Feldrichtung schwingende Komponenten).

Beobachtung (Fig. 3, 4, 5). Der Vergleich von Theorie und Experiment hat indessen erst volle Beweiskraft, wenn man auch die *Intensitäten* der Zeemankomponenten berücksichtigt. Hierzu müssen die Größen X der bei Goudsmit und Bacher* gegebenen Formeln berechnet werden. Auch dies ist in unserem Falle verhältnismäßig einfach, man erhält folgende Ausdrücke (2):

$$\left.\begin{aligned} M_F = +1 &: X_{+1/2}\left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) = 1, \\ M_F = -1 &: X_{-1/2}\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = 1, \\ M_F = 0 &: X_{-1/2}\frac{A}{2} + X_{+1/2}\left(E + \frac{A}{4} - \frac{1}{2}goH\right) = 0, \\ & X_{-1/2}\left(E + \frac{A}{4} + \frac{1}{2}goH\right) + X_{+1/2}\frac{A}{2} = 0, \\ & (X_{-1/2})^2 + (X_{+1/2})^2 = 1. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

* l. c. S. 19 ff.; vgl. ferner oben S. 23, Anmerkung *.

In die letzteren Ausdrücke hat man einmal $E(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ und einmal $E(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$ einzusetzen. Die beiden Zustände mit $M_F = +1$ und $M_F = -1$ haben also je nur ein X, während die Zustände $M_F = 0$ je zwei X-Werte haben, wovon jedoch in starken Feldern der eine verschwindet. Den X-Wert für den *End*zustand bezeichnen wir der Deutlichkeit halber mit Y.

Die Intensitäten werden schließlich nach Einsetzen der X- und Y-Werte in den folgenden 14 Formeln erhalten (Tabelle 5):

Tabelle 5.

Die Intensitätsformeln.*

Übergang				Intensität
$M_I M_J \to M_I' M_J'$		$M_F \to M_F'$		
Parallelkomponenten				
$+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	$+1$	$+1$	Intens. $= 4[\frac{1}{2}XY]^2$
$-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	0	0	$= 4[\frac{1}{2}X_{1/2}Y_{1/2}-\frac{1}{2}X_{-1/2}Y_{-1/2}]^2$
$-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	0	0	$= 4[\frac{1}{2}X_{1/2}Y_{1/2}-\frac{1}{2}X_{-1/2}Y_{-1/2}]^2$
$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	0	0	$= 4[\frac{1}{2}X_{1/2}Y_{1/2}-\frac{1}{2}X_{-1/2}Y_{-1/2}]^2$
$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	0	0	$= 4[\frac{1}{2}X_{1/2}Y_{1/2}-\frac{1}{2}X_{-1/2}Y_{-1/2}]^2$
$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	-1	-1	$= 4[\frac{1}{2}XY]^2$
Senkrechtkomponenten				
$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	$+1$	0	$= [XY_{-1/2}]^2$
$+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	$+1$	0	$= [XY_{-1/2}]^2$
$-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	0	$+1$	$= [X_{-1/2}Y]^2$
$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	0	-1	$= [X_{1/2}Y]^2$
$+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	0	$+1$	$= [X_{-1/2}Y]^2$
$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	0	-1	$= [X_{1/2}Y]^2$
$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	-1	0	$= [XY_{1/2}]^2$
$-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$	-1	0	$= [XY_{1/2}]^2$

Das Endergebnis der Rechnungen ist für unsere drei Feldstärkestufen von 17050, 29700 und 43350 Gauß in Fig. 10 wiedergegeben (auf den

* In Tabelle 5 sind die Argumente der X und Y nicht eingetragen, weil sie mit den Quantenzahlen der jeweiligen Anfangs- bzw. Endzustände identisch sind. Als Beispiel *vollständiger* Schreibweise der Ausdrücke seien die Intensitäten der beiden ersten Senkrechtkomponenten angeschrieben:
$X(+1/2, -1/2) \cdot Y_{-1/2}(-1/2, +1/2)$ bzw. $X(+1/2, +1/2) \cdot Y_{-1/2}(+1/2, -1/2)$.
Die Zahlenwerte der beiden Y, also die Intensitäten, werden im allgemeinen sehr verschieden sein, man vergleiche insbesondere Formel (2) und die Bemerkungen dazu.

Linienschwerpunkt als Nullstelle bezogen) sowie zahlenmäßig in Tabelle 6 (in den Spalten „Lage berechnet in cm^{-1} und Intensität berechnet"). Deutlich zeigt Fig. 10, wie das anfänglich stark unsymmetrische Aufspaltungsbild (unten) mit wachsender Feldstärke immer symmetrischer wird, und wie gleichzeitig gewisse Komponenten („verbotene") allmählich verschwinden.

Ohne Kernmoment würde der Zeemaneffekt dieser Linie sehr viel einfacher aussehen: im ganzen bestände er dann nur aus zwei Parallel-

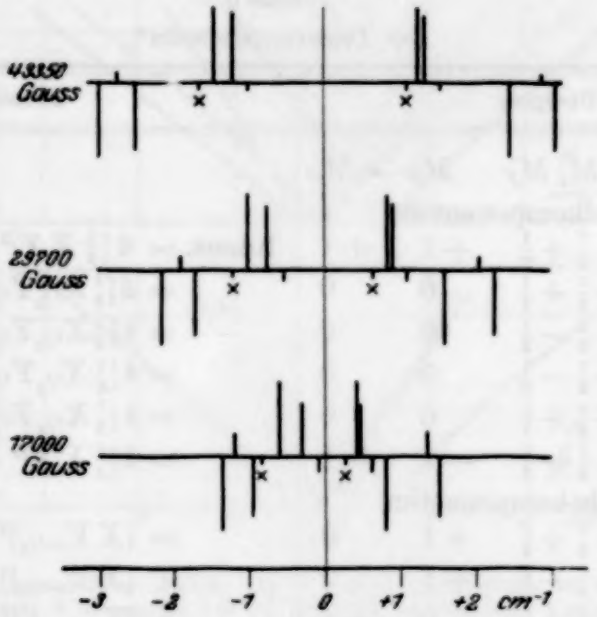


Fig. 10. Paschen-Backeffekt der Hyperfeinstruktur von Tl 3775 Å.
[Oben jeweils die Parallel-, unten die Senkrechtkomponenten. Die mit einem Kreuz bezeichneten Senkrechtkomponenten sind absichtlich viel zu groß gezeichnet (Tab. 6)].

und zwei Senkrechtkomponenten (nach Art des „Zeemanquartetts" der D_1-Linie des Na). In Fig. 10 sieht man, daß als Wirkung des Kernmoments der Größe $I = \frac{1}{2}$ die *starken* Komponenten paarweise auftreten; in Abwesenheit eines Kernmoments würden die dann vorhandenen vier Zeemankomponenten je in der *Mitte* dieser Paare gelegen haben. Der zahlenmäßige Vergleich von Rechnung und Beobachtung ist in Tabelle 6 durchgeführt. Die Komponentenlagen (in cm^{-1} angegeben) beziehen sich auf den Schwerpunkt des Liniengebildes. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die beobachteten Zeemantypen an diesen Schwerpunkt exakt anzuschließen (vgl. S. 33), ist in Tabelle 6 so verfahren, daß in jedem Typus die beobachtete Zeemankomponente *kleinster* Wellenzahl mit der entsprechenden berechneten gleichgesetzt wurde, an diese sind dann die

beobachteten Komponentenlagen aus den Tabellen 2, 3, 4 angeschlossen. Zur besseren Übersicht ist überdies in Fig. 11 der Inhalt von Tabelle 6 nochmals graphisch dargestellt (Fig. 11 ist die Gegenüberstellung der Fig. 10 einerseits und der Fig. 3, 4, 5 andererseits).

Tabelle 6.

	Parallelkomponenten				Senkrechtkomponenten			
	Lage (cm^{-1})		Intensität		Lage (cm^{-1})		Intensität	
	berechn.	beob.	berechn.	beob.*	berechn.	beob.	berechn.	beob.*
I. $H = 17050$ Gauß	+ 1,344	+ 1,39	3,1	3	+ 1,521	+ 1,62	8,0	9
	+ 0,456	+ 0,50	6,9	10	+ 0,810	+ 0,93	9,85	9
	+ 0,455		10		+ 0,633	+ 0,76	2,0	1
					+ 0,278	+ 0,34	0,15	0,5
	− 0,302	− 0,24	6,9	8	− 0,075	− 0,05	2,0	3
	− 0,609	− 0,57	10	10	− 0,863	—	0,15	—
	− 1,190	− 1,19	3,1	3	− 0,963	− 0,94	8,0	6
					− 1,368	− 1,368	9,85	10
II. $H = 29700$ Gauß	+ 2,069	+ 2,08	1,5	3	+ 2,258	+ 2,30	9,0	8
	+ 0,899	+ 1,00	8,5	8	+ 1,593	+ 1,65	9,95	8
	+ 0,852	+ 0,75	10	6	+ 1,088	+ 1,19	1,00	4
	− 0,745	− 0,82	8,5	6	+ 0,633	—	0,05	
	− 1,006	− 1,09	10	10	− 0,530	− 0,46	1,00	5
	− 1,915	− 1,915	1,5	3	− 1,221	—	0,05	—
					− 1,100	− 1,67	9,00	10
					− 2,151	− 2,151	9,95	10
III. $H = 43350$ Gauß	+ 2,89	+ 2,91	0,8	6	+ 3,08	+ 3,11	9,4	10
	+ 1,36	+ 1,50	9,2	9	+ 2,45	+ 2,46	10,0	10
	+ 1,28	+ 1,17	10	7	+ 1,55	+ 1,59	0,6	1
					1,09	—	0,02	—
	− 1,20	− 1,06 (1,19)	9,2	2	− 1,00	− 0,97	0,6	1
	− 1,44	− 1,32 (1,43)	10,0	7	− 1,65	—	0,02	—
	− 2,74	− 1,55	0,8	10	− 2,52	− 2,52	9,4	10
		− 2,74		6	− 3,00	− 3,00	10,0	10

Das Ergebnis ist die Feststellung einer geradezu prachtvollen Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung bis in alle Einzelheiten. Insbesondere finden sich in den beobachteten Zeemantypen auch die „verbotenen" Zeemankomponenten der Rechnung nach Lage und Intensität richtig wieder (hinsichtlich der mit × in Fig. 11 bezeichneten vgl. die Bemerkung bei Fig. 10), zwei davon sind auch auf der Vergrößerung, Bild 4 deutlich sichtbar. Man beachte in Tabelle 6 „berechnet" überdies die Gültigkeit der Summenregel für die Intensitäten und den Ausgleich der Asymmetrie der Komponentenlagen jeder rechten Typenhälfte gegen die

* Die beobachteten Intensitäten sind Schätzung, sie bedeuten demnach nur eine *Rangordnung*, keine Stufenleiter.

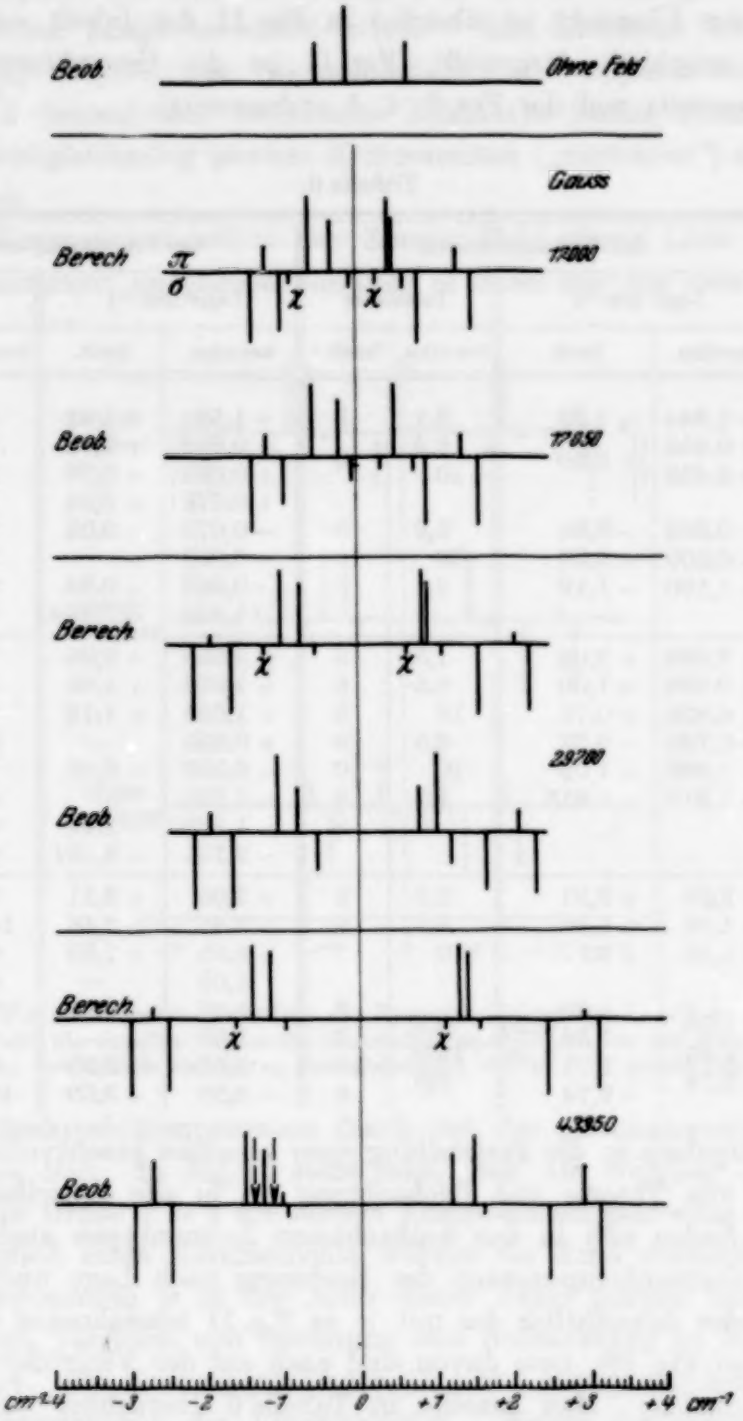


Fig. 11. Gegenüberstellung der berechneten und beobachteten Zeemantypen von Tl 3775 Å bei verschiedenen Feldstärken.

(Die Pfeile des untersten Bildes sind die *wahren* — umkehrungsfreien — Komponentenlagen.)

linke. Die eingeklammerten Komponentenlagen (1,19) und (1,43) in Tabelle 6, III entsprechen den Pfeilen in Fig. 11 unten, vgl. dazu die Ausführungen auf S. 37 und 38.

Den Grad der Zuverlässigkeit unserer Messungsergebnisse kann man aus den Plattenvergrößerungen der Fig. 12, Bild 1 bis 5 beurteilen; 1 zeigt die Linie Tl 3775 Å ohne Feld, 2 dieselbe Linie verschiebungsfrei in ihren Zeemantypus (ohne Polarisation, H = 39500 Gauß) hineinphotographiert,

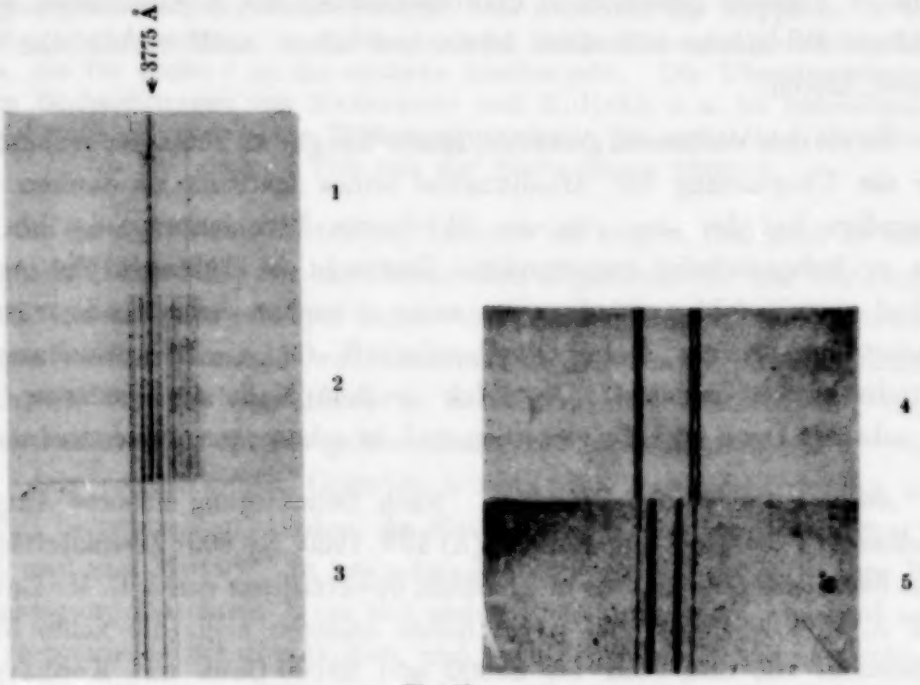


Fig. 12.

3 ist derselbe Zeemantypus ohne die feldlose Linie (Konkavgitter, III. Ordnung, fünffach vergrößert). 4 enthält die Senkrechtkomponenten bei 43500 Gauß entsprechend Tabelle 6, III, in der Mitte sind die schwachen Komponenten (Intensität 0,6 theoretisch) eben wahrnehmbar. 5 zeigt bei gleichem Feld die Parallelkomponenten. 4 und 5 (IV. Gitterordnung, fünffach vergrößert) sind die Vorlagen für Fig. 11 unten, die ihnen genau entspricht. In 5 erkennt man die Umkehrung entsprechend den zwei Vertikalpfeilen in Fig. 11, während in 3 die beiden Komponenten selbst auftreten.

Bei der ausgezeichneten Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung und der Güte der Plattenbilder liegt es andererseits auch nahe, nach etwaigen feinen Unterschieden von Theorie und Experiment zu suchen. Die Intensitäten — da nur geschätzt — eignen sich dazu wenig, wohl aber der Intensitätsverlauf innerhalb jedes Typus und die Komponentenlagen.

Hier findet man nun in der Tat eine Gegensätzlichkeit im Verhalten der in Fig. 11 *rechtshälftigen* zwei innersten Parallelkomponenten: der Intensitätsverlauf ist bei diesen umgekehrt beobachtet als berechnet und ihr gegenseitiger Abstand ist etwas größer beobachtet als berechnet (beides gilt für die Feldstärken 29700 und 43350 Gauß, bei 17000 ist die Trennung unmöglich). Der Grund für diese — gegenüber der sonstigen schlagenden Übereinstimmung unwesentliche — Abweichung ist uns nicht ersichtlich. Eine in Aussicht genommene Photometrierung der Komponenten bei der größten Feldstärke soll diese letzte und allein noch verbliebene Frage weiter klären.

Es sei den Verfassern gestattet, Herrn Geiger in Tübingen verbindlichst für die Überlassung der Arbeitsmittel seines Instituts zu danken. Insbesondere hat der eine von uns (B.) hierzu Veranlassung, da ihm ohne das so liebenswürdig zugestandene Gastrecht in Tübingen die Arbeitsmittel zurzeit fehlen würden, um seine optischen Arbeiten fortzusetzen. Nächstdem sei der Helmholtz-Gesellschaft für die Bereitstellung von Mitteln bestens gedankt. In welch großem Maße die Verfasser Herrn Goudsmit Dank schuldig geworden sind, ist schon oben angedeutet worden.

Anmerkung bei der Korrektur. Nach Drucklegung unseres Aufsatzes erschien in Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 1930, Nr. 809: Zeemaneffects for Fine Structure Components of Thallium Spektrallines von I. C. McLennan und A. M. I. A. Dunford, worin neben anderen auch die Linie 3775 Å untersucht ist, und zwar bei 23000 und 25000 Gauß mit Konkavgitter von 3 m Radius in Eaglescher Aufstellung. Der wesentlichste Unterschied gegenüber unseren Messungen besteht in dem Verschwinden charakteristischer Feinstruktur (z. B. sind die in unserer Fig. 3 mit Nr. 2 und 3 bezeichneten π-Komponenten als *eine* gemessen, ebenso die in unserer Fig. 4 mit 4 und 5 bezeichneten π-Komponenten). Es ist dies eine Folge der gegenüber unserer geringeren Auflösungskraft, was man leicht durch einen Vergleich der von McLennan und Dunford gegebenen Originalvergrößerung mit unserer Fig. 12 bestätigt.

Hohenheim und *Tübingen*, Physikalisches Institut, August 1930.

Der Wirkungsquerschnitt des Kryptons für langsame Elektronen.

Von **J. Holtsmark** in Nidaros.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1930.)

Der Wirkungsquerschnitt des Kryptons konnte in derselben Weise, wie früher für Argon geschehen, berechnet werden. Das Atomfeld des Kryptons ist von D. R. Hartree berechnet, es mußte aber eine Polarisationsenergie hinzugefügt werden, die für große r in die optische hinübergeht. Die Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Ramsauer und Kollath u. a. ist befriedigend, ebenso stimmt der berechnete Wirkungsquerschnitt für senkrechte Ablenkung bis auf etwa 15 Volt mit der Beobachtung überein.

1. In einer früheren Mitteilung* konnte ich zeigen, daß man zu einer recht guten Darstellung der experimentellen Ergebnisse für den Wirkungsquerschnitt des Argons gelangen kann, wenn man die Streuung der Elektronen in einem festen Atomfeld wellenmechanisch berechnet. Das Atomfeld des Argons war das von Hartree berechnete mit Hinzufügung einer Polarisationsenergie, die für große Abstände r asymptotisch wie r^{-4} abfällt. Aus rechnerischen Gründen konnte die Austauschstreuung nur zum Teil berücksichtigt werden, ihr Einfluß wurde von Oppenheimer** betont und von Mott*** in besonders klarer Form dargestellt. Ihre Berücksichtigung bei einem Atom mit vielen Elektronen stößt aber auf sehr große rechnerische Schwierigkeiten, und auch beim Zweielektronenproblem muß man ein besseres Näherungsverfahren finden, ehe man quantitative Aussagen machen kann. Sowohl das Minimum wie das Maximum der Wirkungsquerschnittskurve ließen sich fast quantitativ berechnen, ebenso

---

* J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **55**, 437, 1929. Die Arbeit enthält einige Druckfehler und Irrtümer. In der zweiten Gleichung (2, 2) muß es $+2pr$ heißen, in der zweiten Gleichung (2, 3) soll i^l statt i stehen, in der Gleichung (2, 6) ist das i^l zu streichen. Die Gleichungen (2, 7) sollen lauten:

$$\cos\delta_l = \frac{a_l \cdot i^l}{+\sqrt{(a_l)^2 + (a_{-l-1})^2}}, \quad \sin\delta_l = \frac{a_{-l-1}\, i^l}{+\sqrt{(a_l)^2 + (a_{-l-1})^2}},$$

$$R_l = +\sqrt{(a_l)^2 + (a_{-l-1})^2}.$$

In der Tabelle 2 muß es $\delta_1 - \pi$ statt δ_1 heißen. In Gleichung 2, 82 ist rechts ein Faktor $(-)^{l+l'}$ hinzuzufügen.

** J. R. Oppenheimer, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 261, 1928; Phys. Rev. **32**, 361, 1928.

*** N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 222, 1929.

wurde die von Kollath* gemessene Wirkungsquerschnittskurve für senkrechte Ablenkung gut wiedergegeben**. Wenn auch die Rechnung eine recht mühsame ist, so habe ich es doch für notwendig gehalten, die Rechnung noch für ein anderes Atom durchzuführen und habe dazu Krypton gewählt, dessen Atomfeld mir ebenfalls freundlichst von Herrn D. R. Hartree zur Verfügung gestellt wurde. Die optische Polarisation des neutralen Kryptons war bekannt, so daß die Rechnung durchführbar erschien. Andererseits war zu erwarten, daß die Vernachlässigung des Spins bei Krypton schwerer ins Gewicht fallen mußte als bei Argon, man

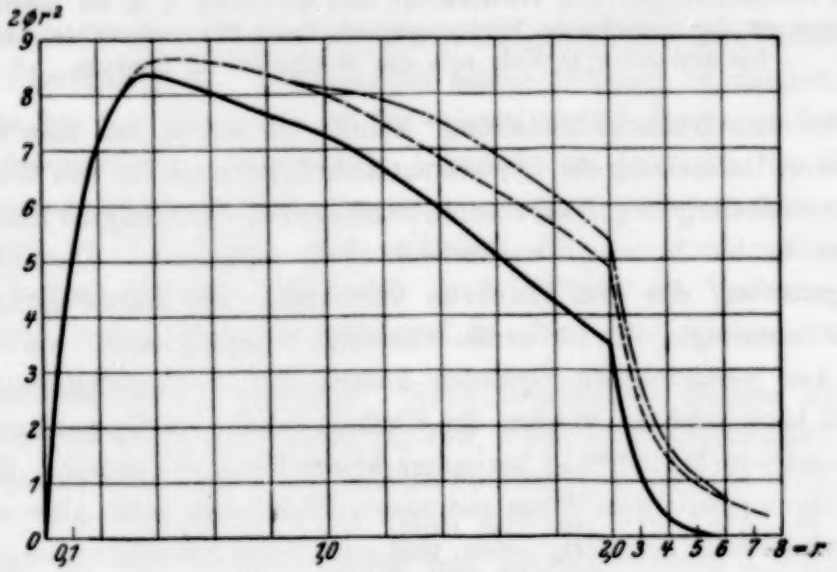


Fig. 1. Atomfeld des Kryptons.
——— nach Hartree.
— — — mit Polarisation 1.
— · — · „ „ 2.

konnte daher auf eine vollkommene Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung nicht hoffen. Da die berechneten Kurven immerhin recht gut den experimentellen folgen, sei ein kurzer Bericht über die Resultate gestattet.

2. Das Atomfeld des Kryptons nach Hartree ist in Tabelle 1 und Fig. 1 als Funktion des Radius angegeben. Ohne Polarisationsenergie läßt es sich nur für große Geschwindigkeiten des stoßenden Elektrons anwenden, und es wurde daher eine Polarisationsenergie hinzugefügt, die asymptotisch für große r in den optischen Wert $16{,}337/x^4$ übergeht, für $r < 10$ zunächst

* W. Kollath, Ann. d. Phys. (4) **87**, 259, 1928.

** Der Punkt für $p = 2$ in dieser Kurve ist falsch, der senkrechte Wirkungsquerschnitt für $p = 2$ soll 0,65 betragen.

Tabelle 1. Atomfeld des Kryptons.

r	Nach Hartree			Mit Polarisationsenergie	
	$2Z_p$	$\frac{2Z_p}{r}$	$2 \cdot Z_p \cdot r$	$2(Z_p r + \Phi_{1\,\mathrm{pol}})$	$2(Z_p r + \Phi_{2\,\mathrm{pol}})$
0,00	72,0	0	0	0	—
0,01	68,49	6849	0,6849	0,6849	—
0,02	65,31	3266	1,306	1,306	—
0,03	62,53	2084	1,876	1,876	—
0,04	60,04	1501	2,402	2,402	—
0,05	57,75	1155	2,887	2,887	—
0,06	55,62	927	3,337	3,337	—
0,07	53,62	766	3,753	3,753	—
0,08	51,70	646,3	4,136	4,136	—
0,10	48,18	481,8	4,818	4,818	—
0,12	45,05	375,4	5,406	5,406	—
0.14	42,25	301,8	5,915	5,915	—
0,16	39,75	248,4	6,361	6,361	—
0,18	37,51	208,4	6,752	6,752	—
0,20	35,46	177,3	7,093	7,093	—
0,25	30,98	123,9	7,744	7,744	—
0,30	27,15	90,50	8,144	8,144	—
0,35	23,82	68,06	8,337	8,50	—
0,40	20,94	52,35	8,376	8,60	—
0,45	18,49	41,08	8,322	8,64	—
0,50	16,45	32,90	8,223	8,66	—
0,60	13,34	22,23	8,005	8,57	—
0,70	11,16	15,94	7,811	8,50	—
0,80	9,555	11,94	7,644	8,37	—
0,90	8,297	9,219	7,467	8,20	—
1,0	7,253	7,253	7,253	8,0	8,1
1,2	5,555	4,629	6,666	7,45	7,9
1,4	4,215	3,011	5,901	6,82	7,5
1,6	3,164	1,978	5,062	6,25	6,9
1,8	2,356	1,309	4,241	5,6	6,15
2,0	1,743	0,871 5	3,486	4,85	5,35
2,2	1,285	0,584 1	2,827	4,20	4,67
2,4	0,948	0,395 0	2,275	3,73	4,15
2,6	0,698	0,268 5	1,815	3,25	3,70
2,8	0,515	0,183 9	1,442	2,80	3,22
3,0	0,381	0,127 0	1,143	2,40	2,88
3,5	0,178	0,050 9	0,623	1,75	2,13
4,0	0,083	0,020 8	0,332	1,41	1,65
4,5	0,039	0,008 7	0,176	1,15	1,32
5,0	0,018	0,003 6	0,090	0,93	1,10
5,5	0,008	0,001 5	0,044	0,80	0,90
6,0	0,003	0,000 5	0,018	0,65	0,65
6,5	0,001	0,000 15	0,0065	0,55	0,55
7,0	—	—	—	0,45	0,45

etwas größer als dieser Wert bleibt und dann für $r \to 0$ zu Null herabsinkt. Es ist klar, daß eine gewisse Willkür in der Wahl dieser Zusatzenergie besteht, und man könnte geneigt sein, die ganze erreichte Übereinstimmung nur auf diese Wahl zurückzuführen. Es zeigt sich aber, daß es durch Änderungen der Polarisation innerhalb vernünftiger Grenzen nicht möglich ist, den allgemeinen Charakter der Wirkungsquerschnittskurven zu ändern, sondern es werden nur die Lagen des Maximums und Minimums und zu einem gewissen Grade ihre Höhen beeinflußt. In Tabelle 1 sind neben dem Hartreeschen Felde noch zwei in dieser Rechnung benutzte Felder angegeben, die für $r \gtrsim 10$ in $16{,}337/x^4$ hinübergehen und für kleinere r etwas verschiedene Polarisation haben. Wie früher hervorgehoben wurde, darf man eigentlich nicht dieselbe Polarisation für einen größeren Geschwindigkeitsbereich verwenden. Dies wurde hier getan, so daß die angegebenen Felder einen Mittelwert darstellen. Es ist wahrscheinlich, daß eine Vergrößerung der Polarisation um $r = 1$ herum und eine Verkleinerung von etwa $r = 3$ bis $r = 10$ eine bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung für die höheren Geschwindigkeiten ergeben würden, dies wurde aber wegen der damit verbundenen großen Rechenarbeit nicht genauer untersucht, und ich halte es auch für wenig zweckmäßig, solange die Winkelabhängigkeit der Streuung experimentell unbekannt ist. Die in Tabelle 1 angegebenen Felder sind auch ohne nähere Untersuchung nicht auf andere Probleme überführbar. Die hier benutzten Einheiten sind:

Länge $a_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm = Radius des normalen Wasserstoffatoms,
Energie $E = \varepsilon/a_0$ = zweifache Energie des Wasserstoffatoms*,
Impuls $p = \varepsilon/2\,m a_0$,
ε = Ladung, m = Masse des Elektrons.

3. Die Eigenfunktionen des stoßenden Elektrons im Kraftfeld des Atoms wurden numerisch berechnet in derselben Weise, wie das früher für Argon beschrieben wurde. In den Fig. 2 bis 5 sind die radialen Anteile der Eigenfunktionen der nullten bis zur dritten Ordnung eingetragen, als Abszisse ist die Größe pr, das Produkt aus Impuls p und Radius r benutzt. Man kann dann unmittelbar die durch das Atomfeld verursachte Phasenänderung durch Vergleich mit der Besselfunktion derselben Ordnung vergleichen, denn die letztere gibt, mit dem Faktor $\sqrt{\pi/2\,pr}$ multipliziert, die Eigenfunktion für verschiedenes Atomfeld.

---

* In ZS. f. Phys. **55**, 441, 1929, Anm. 1, ist die 2 herausgefallen, die Energieeinheit ist 2ε . 13,6 Volt.

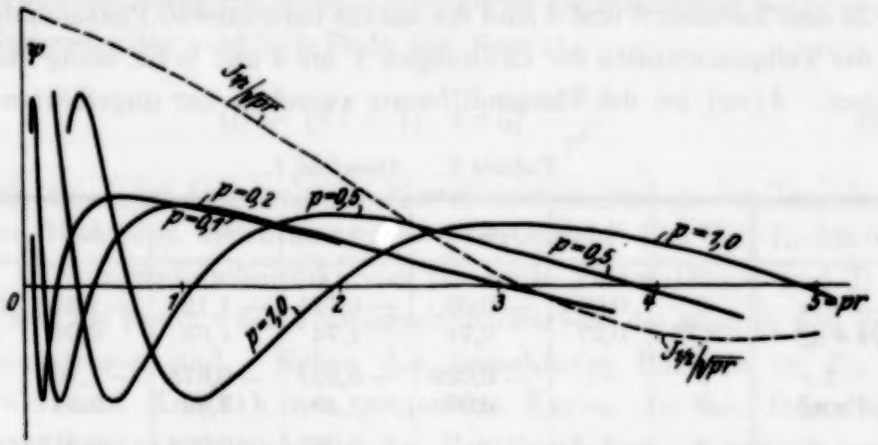


Fig. 2. Eigenfunktionen des stoßenden Elektrons. $l = 0$.

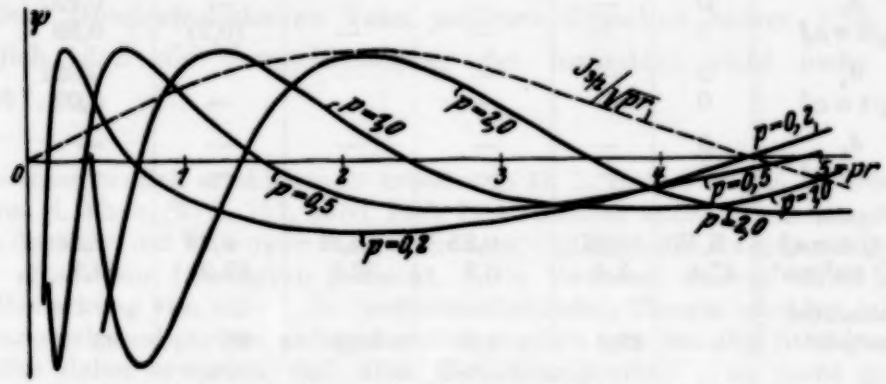


Fig. 3. Eigenfunktionen des stoßenden Elektrons. $l = 1$.

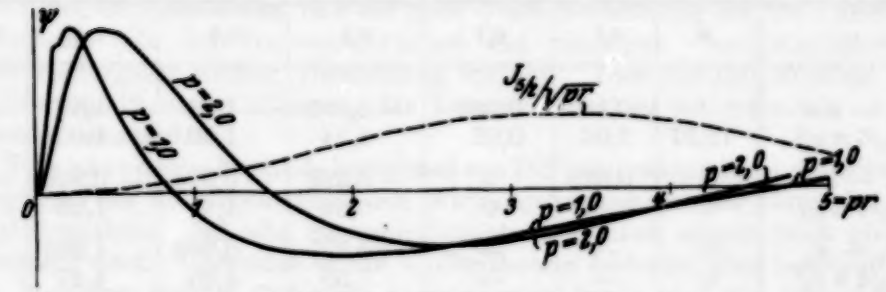


Fig. 4. Eigenfunktionen des stoßenden Elektrons. $l = 2$.

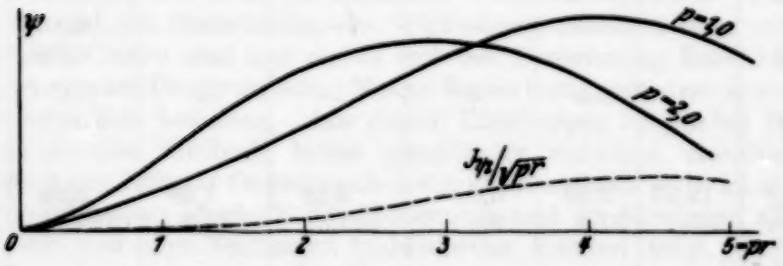


Fig. 5. Eigenfunktionen des stoßenden Elektrons. $l = 3$.

In den Tabellen 2 und 3 sind die daraus berechneten Phasenänderungen und die Teilquerschnitte der Ordnungen 1 bis 4 und 6 für beide Felder angegeben. $\delta(\infty)$ ist die Phasendifferenz zwischen der ungestörten Bessel-

Tabelle 2. Atomfeld 1.

p	0	0,1	0,2	0,5	0,7	1,0	2,0
$\delta_0 - 4\pi$	0	0,054	— 0,09	— 0,721	— 1,12	— 1,66	(— 2,96)
$Q_0/4\pi a_0^2$	3,77	0,27	0,21	1,74	1,65	0,99	etwa 0
$\delta_1 - 2\pi$	0	—	— 0,029	— 0,357	— 0,675	— 1,168	— 1,97
$Q_1/4\pi a_0^2$	0	—	0,07	1,49	2,40	2,54	0,63
$\delta_2 - \pi$	0	—	—	0,223	0,522	0,912	1,26
$Q_2/4\pi a_0^2$	0	—	—	0,98	0,53	3,60	1,14
δ_3	0	—	—	—	—	0,237	1,208
$Q_3/4\pi a_0^2$	0	—	—	—	(0,2)	0,39	1,54
δ_4	0	—	—	—	—	0,051	—
$Q_4/4\pi a_0^2$	0	—	—	—	—	0,02	(0,42)
δ_6	0	—	—	—	—	—	—
$Q_6/4\pi a_0^2$	0	—	—	—	—	—	(0,26)
Totaler $W \cdot Q/4\pi a_0^2$	3,77	0,27	0,28	4,21	6,78	7,54	3,99
$W \cdot Q$ cm²/cm³	47,4	3,4	3,5	52,9	85,2	94,7	50,1
Beobachtet cm²/cm³	—	23,3	2,5	36,5	86	95	35

Tabelle 3. Atomfeld 2.

p	0	0,1	0,2	0,5	0,7	1,0	2,0
$\delta_0 - 4\pi$	0	0,143	0,031	— 0,591	— 1,03	— 1,57	— 2,87
$Q_0/4\pi a_0^2$	12,27	2,04	0,02	1,24	1,50	1,00	0,02
$\delta_1 - 2\pi$	0	0,023	0	— 0,229	— 0,524	— 0,936	— 1,973
$Q_1/4\pi a_0^2$	0	0,16	0	0,64	1,53	1,96	0,63
$\delta_2 - \pi$	0	—	—	0,277	0,702	1,226	1,327
$Q_2/4\pi a_0^2$	0	—	—	1,50	4,25	4,47	1,18
δ_3	0	—	—	—	—	0,226	1,238
$Q_3/4\pi a_0^2$	0	—	—	—	0,2	0,53	1,57
δ_4	0	—	—	—	—	0,107	0,445
$Q_4/4\pi a_0^2$	0	—	—	—	—	0,10	0,42
δ_6	0	—	—	—	—	—	0,143
$Q_6/4\pi a_0^2$	0	—	—	—	—	—	0,26
Totaler $W \cdot Q/4\pi a_0^2$	12,27	2,20	0,02	3,38	7,48	8,06	4,08
$W \cdot Q$ cm²/cm³	155	27,6	2,5	42,5	93,9	101,2	51,2
Beobachtet cm²/cm³	—	23,3	2,5	36,5	86	95	35

funktion und der durch das Atomfeld gestörten Eigenfunktion bei $r \longrightarrow \infty$. Die Teilquerschnitte sind mit Hilfe der Formel

$$Q_l = (2l+1) \cdot 4\pi a_0^2 \frac{\sin^2 \delta_l}{p^2} \qquad (3, 1)$$

berechnet, wo l die Ordnung der Besselfunktion und p den Impuls des stoßenden Elektrons bedeuten. $p = 1$ entspricht 13,6 Volt-Elektronen.

Die Wirkungsquerschnittskurven für beide Felder (Fig. 6 und 7) berechnen sich als Summe der Teilquerschnittskurven, die auch in den Fig. 6 und 7 eingetragen sind. Neben den berechneten Punkten ist die von Ramsauer und Kollath neu gemessene Kurve, die mir freundlichst von Herrn Ramsauer noch vor der Veröffentlichung mitgeteilt wurde, gezeichnet. Die Übereinstimmung ist recht gut für $p < 1{,}5$, die Differenz für größere Geschwindigkeiten kann mehrere Ursachen haben, z. B. ist es möglich, daß die Vernachlässigung der Ionisation nicht mehr erlaubt ist*.

---

* In einer neulich erschienenen Arbeit von H. L. Bröse und E. H. Saayman (Ann. d. Phys. (5) **5**, 797, 1930, Heft 7) wird unter anderem ein Vergleich zwischen den nach der Townsendschen Methode und nach der Ramsauerschen Methode erhaltenen Resultaten gemacht. Die Verfasser zitieren dabei eine frühere Bemerkung von mir: „die (wellenmechanische) Theorie wird bei hohen Elektronengeschwindigkeiten sicher dasselbe ergeben wie die alte Stoßtheorie, man müßte daher erwarten, daß diese Berechnungsweise ... zu recht guten Resultaten führen wird. Dagegen wäre, soweit ich sehe, ausgeschlossen, daß diese Berechnungsweise bei ganz niedrigen Geschwindigkeiten einen Sinn hat" (S. 821, unten), und bemerken, daß die gute Übereinstimmung der Townsendschen Methode mit der Ramsauerschen bei niedrigen Geschwindigkeiten gegen die Richtigkeit meiner Bemerkung spricht. Dies beruht offenbar auf einer mißverständlichen Auffassung der letzteren, und es sei gestattet, etwas näher darauf einzugehen.

Die Townsendsche Methode berechnet aus Diffusionsmessungen die mittlere freie Weglänge des Elektrons (bzw. den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle) unter der Annahme, daß alle Bewegungsrichtungen nach einem Stoß gleichwahrscheinlich sind. Übersetzt in die Wellentheorie bedeutet dies bekanntlich, daß nur Beugung nullter Ordnung angenommen wird, und die Berechnung muß daher nach beiden Methoden dann übereinstimmen, wenn nur solche Beugung vorhanden ist, d. h. bei kleinsten Geschwindigkeiten. Dies bezieht sich aber nur auf die Berechnung des Wirkungsquerschnitts aus vorhandenen experimentellen Daten und hat nichts mit der Berechnung desselben aus gegegebenen atomaren Daten zu tun. Meine Bemerkung galt dem letzteren Falle und bleibt natürlich bestehen. Aus dieser Überlegung folgt aber ferner, daß die Townsendsche Methode keine quantitativ richtigen Resultate liefert, wenn Beugung von höherer Ordnung als der nullten auftritt, d. h. im allgemeinen bei Geschwindigkeiten oberhalb des Minimums und im Minimum selbst. Ein Blick auf die von den Verfassern publizierten Kurven zeigt, daß dies zutrifft.

4. Die Wirkungsquerschnittskurve für senkrechte Ablenkung kann nach der l. c. auseinandergesetzten Methode mit Hilfe der Phasenänderungen

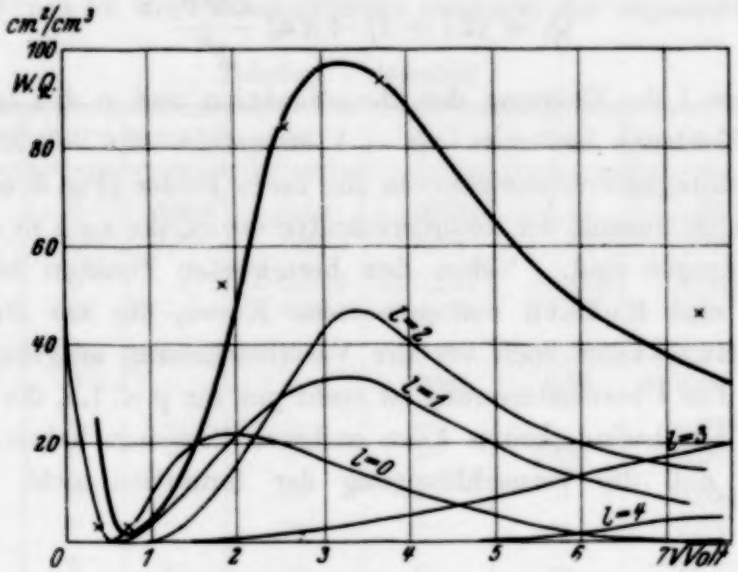


Fig. 6. Wirkungsquerschnitt des Kryptons.
× Berechnet, Atomfeld 1.
—— Beobachtet nach Ramsauer und Kollath.
—— Berechnete Teilquerschnitte.

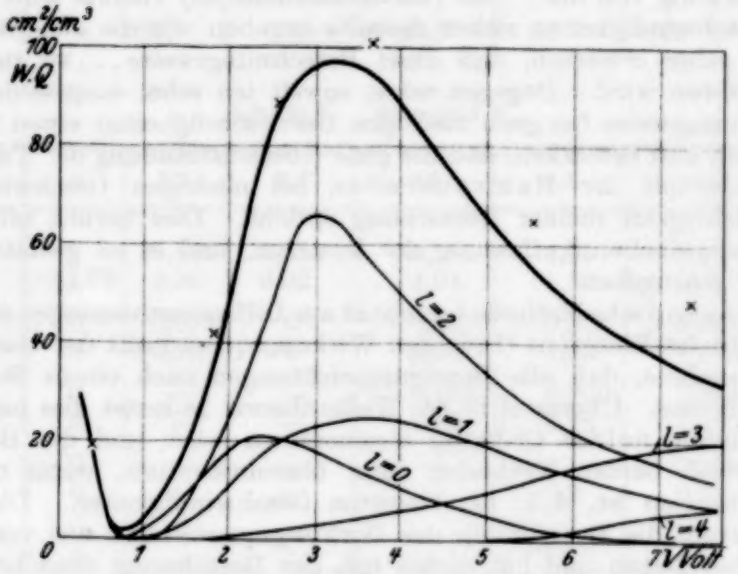


Fig. 7. Wirkungsquerschnitt des Kryptons.
× Berechnet, Atomfeld 2.
—— Beobachtet nach Ramsauer und Kollath.
—— Berechnete Teilquerschnitte.

der geraden Ordnungen gefunden werden. Das Resultat dieser Berechnung ist in Fig. 8 angegeben. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung bis

etwa $p = 1{,}5$ zu verzeichnen, während der Punkt für $p = 2$ vollkommen falsch herausfällt. Man sieht hier recht gut, wie schwerfällig die Berechnung der Streuung durch Unterteilung der Strahlung in verschiedene Ordnungen von Besselfunktionen ist, denn die senkrechte Ablenkung entsteht durch Interferenz zwischen gestreuten Strahlen verschiedener Ordnung, d. h. als kleine Differenz einer Reihe von großen Zahlen. Die möglichen Fehler beeinflussen dadurch das Resultat sehr stark. Eben dadurch ist auch die nachträgliche Berechnung der Wirkungsquerschnittskurve für senkrechte Ablenkung eine empfindliche Probe auf die Richtigkeit des verwendeten Atomfeldes.

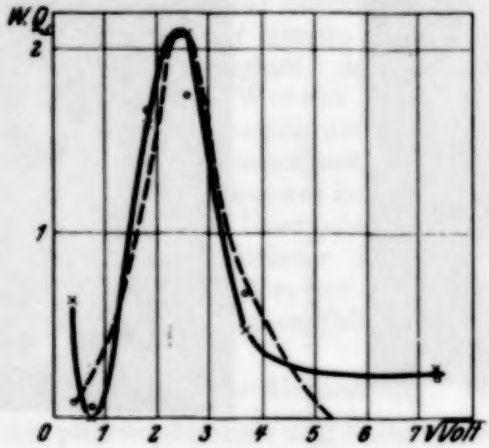


Fig. 8. Wirkungsquerschnitt der senkrechten Ablenkung.
×— Berechnet Feld 2.
○ „ „ 1.
– – – Beobachtet Kollath.

5. Um den Überblick über die Beugungsvorgänge beim Krypton zu erleichtern, wurde ein Modell verfertigt, welches die ψ-Welle für $p = 1$ in einem gegebenen Zeitmoment in der Umgebung des Atoms darstellt. Die ψ-Werte sind als Ordinaten über eine r, ϑ-Ebene aufgerichtet, und die sich daraus ergebende $\psi(r, \vartheta)$-Fläche wurde als Oberfläche des Gipsmodells ausgebildet. In der Fig. 9a blickt man in die Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Welle. Die Welle wird vor dem Atomzentrum stark aufgestaucht und hat einen sehr hohen und spitzen Wellenberg. Gleichzeitig wird sie zu beiden Seiten abgelenkt und geht um das Atom herum. Das Modell gibt nur die Verhältnisse innerhalb des Atoms bis $r = 2$ wieder. In der Fig. 9b sieht man quer zur Fortpflanzungsrichtung der Welle, die sich von rechts nach links bewegt. Die gewaltigen Ausschläge in dem Innern des Atoms sind hier besonders gut sichtbar*.

* Die schwarzen Linien sind die Schnittlinien mit den Ebenen $\cos\vartheta = 0, \pm 0{,}2, \pm 0{,}4 \pm 0{,}6 \pm 0{,}8, \pm 1{,}0$.

Die numerischen Rechnungen wurden in dankenswerter Weise von Frl. J. Thaulow ausgeführt.

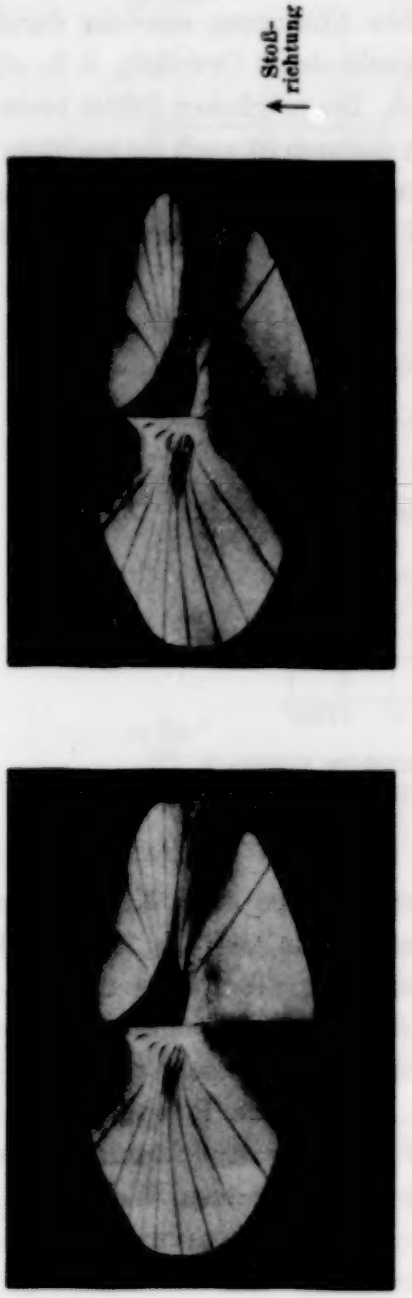


Fig. 9a. Blick in die Fortpflanzungsrichtung der Welle.

Fig. 9b. Blick quer zur Fortpflanzungsrichtung der Welle.

Fig. 9. Modell der ψ-Welle eines stoßenden Elektrons $p = 1$, bis zum Abstand $r = 2$ vom Atomzentrum.

Die Arbeit wurde durch Geldmittel aus der Stiftung Statens Videnskabelige Forskningsfond unterstützt.

Nidaros, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, 8. September 1930.

Über das photoelektrische Verhalten von Salzen.

Von **Heinrich Erbel** in Münster i. W.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1930.)

Von Joh. Werner ist das lichtelektrische Verhalten der Salze CdJ_2, $PbCl_2$ und KNO_3 im Lichte der Quecksilberquarzlampe eingehend untersucht und nachgewiesen worden, daß genügend stark entgaste Präparate lichtelektrisch unempfindlich sind; durch Spuren von Wasser werden sie aber wieder empfindlich; andere Gase, wie Stickstoff, Sauerstoff usw. sind dagegen ohne Einfluß. Die Salze zeigen starke Änderungen der Empfindlichkeit mit der Zeit, entweder Abnahme oder Zunahme. Werner konnte diese Änderungen auf das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit der Elektronen zur Emissionsgeschwindigkeit zurückführen. Da Werner seine Versuche mit Absicht nicht unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln der heutigen Vakuumtechnik durchgeführt hat, weil es ihm zunächst darauf ankam, festzustellen, welche Salze, ohne sich chemisch zu zersetzen, längere Zeit dem ultravioletten Licht ausgesetzt werden konnten, um eine Übersicht über dies Gebiet zu gewinnen, habe ich die Versuche unter möglichster Ausschaltung aller Fehlerquellen wiederholt Die Ergebnisse von Werner konnten bestätigt werden, nur verschieben sich meine Kurven in gewissen Fällen gegenüber denen von Werner

1. Einleitung. Die vorliegende Abhandlung, welche den wesentlichen Inhalt meiner von der philosophischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster angenommenen Dissertation enthält, schließt sich eng an die ebenfalls aus dem hiesigen Institut hervorgegangene Arbeit von J. Werner* an. Derselbe fand, daß die photoelektrische Empfindlichkeit der Salze CdJ_2, $PbCl_2$ und KNO_3 im Lichte der Quarzquecksilberlampe im Verlauf der Entgasung zunächst anstieg, um nach Erreichen eines Maximums zu fallen und bei hinreichend weitgehender Entgasung dem Werte Null zuzustreben. Beladung der unempfindlich gewordenen Präparate mit trockenen Gasen rief keine Änderung der Empfindlichkeit hervor. Als einziges wirksames Gas erwies sich Wasserdampf. Werner fand ferner, daß die Salze eine starke Abnahme der Empfindlichkeit mit der Zeit zeigten. Diese Abnahme war eine Folge der Emission und hatte ihre Ursache in einer Verarmung der Oberfläche an Elektronen.

Maßgebend für die Verarmung der Oberfläche und damit für die Abnahme der Empfindlichkeit war das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit der Elektronen zu ihrer Emissionsgeschwindigkeit. Durch Änderung dieses Verhältnisses konnte die fallende Kurve sogar in eine steigende verwandelt werden.

* J. Werner, ZS. f. Phys. **57**, 192, 1929.

Gegen die Versuchsanordnung von Werner kann der Einwand erhoben werden, daß sie nicht unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln der heutigen Vakuumtechnik, wie Fernhaltung von Fettdämpfen und anderen Gasen usw. durchgeführt worden ist. Trotzdem seine Versuche keinerlei Anhaltspunkte gaben, die auf einen Einfluß auf der Oberfläche adhärierender Gasschichten mit Ausnahme des Wasserdampfes schließen lassen, erschien es wünschenswert, zu prüfen, ob die Ergebnisse und Schlußfolgerungen von Werner durch diese Fehlerquellen beeinflußt worden sind. Diese Untersuchung habe ich im folgenden durchgeführt; zu dem Zwecke mußte natürlich die Apparatur vollkommen umgebaut werden.

2. Versuchsanordnung. Die der Arbeit zugrunde liegende Versuchsanordnung ist in ihren wesentlichsten Punkten eine Kombination der von Werner und Klumb* angegebenen. Die Veränderung gegenüber dem Wernerschen Apparat besteht hauptsächlich darin, daß, wie bei Klumb, das Eindringen von Kittdämpfen in die Zelle möglichst verhindert wurde, während Werner lediglich durch direkte Entgasung der Substanz mittels eines Heizstromes arbeitete. Wo irgendwie möglich, wurde die Verbindung durch Zusammenlöten von Messing bzw. Bleirohren hergestellt. Immerhin verblieben noch drei Kittstellen, nämlich Kathode, Anode und die zum Einlassen des Lichtes dienende Quarzplatte. Um nun an diesen Stellen den Einfluß der Kittdämpfe möglichst auszuschalten, wurde durch starke Diffusionswiderstände dafür gesorgt, daß die Dämpfe nicht in den Teil der Zelle gelangen konnten, wo die Messung vorgenommen wurde, und gleichzeitig wurden sie unmittelbar dort, wo sie sich gegebenenfalls bildeten, durch eine eigens dazu dienende, zweistufige Diffusionspumpe gesondert abgesaugt. Durch *U*-Rohre, die in flüssige Luft tauchten, konnten schließlich noch die Dämpfe kondensiert werden. Durch eine zweite, dreistufige Diffusionspumpe wurde die eigentliche Zelle ebenfalls unter Einschalten einer in flüssige Luft tauchenden Kühlschlange gesondert ausgepumpt. Da infolge des großen Diffusionswiderstandes Kittdämpfe nicht in die Zelle und damit auf die Oberfläche der Salze gelangen konnten, war man sicher, daß ein eventueller beobachteter Einfluß der Gase lediglich von okkludierten Gasen herrührte, die von der Metallwand der Zelle bzw. von den Salzen abgegeben waren. Die Zelle, die eine Höhe von 140 mm und einen Durchmesser von 110 mm hatte, war aus Messingblech angefertigt und war innen von schwach oxydiertem, dünnen Eisenblech (sogenanntes Hochfrequenzblech), das sehr wenig lichtelektrisch

* H. Klumb, ZS. f. Phys. 47, 652, 1928.

empfindlich war, ausgekleidet. Unten war ein Messingstutzen angelötet, an dem ein U-förmig gebogenes, möglichst kurzes Bleirohr mit einem inneren Durchmesser von 5 mm angelötet war, welches durch flüssige Luft gekühlt werden konnte, und zu der dreistufigen Diffusionspumpe unter Vorschalten von P_2O_5-Gefäßen, außerdem zum McLeod-Manometer führte. Die Kathode *K* bestand, wie bei Werner, aus einer mit einem dünnen Platindraht umwickelten, kreisrunden Glimmerplatte von 15 mm Durchmesser. Der Platindraht, dessen Enden an dicke Kupferdrähte angelötet waren, diente als Heizspirale, um die Salze gegebenenfalls zu erwärmen und dadurch die Gase aus dem Salz auszutreiben, und zu gleicher Zeit zur Zuführung der Spannung. In einer Entfernung von 2 bis 3 cm befand sich die Anode *A*, eine an einem Eisendraht befestigte kreisrunde Scheibe aus dünnem, schwach oxydiertem Eisenblech. Die Anode wurde durch ein nach unten sich erweiterndes Glasrohr gegen den Einfall des ultravioletten Lichtes geschützt. Anode und Kathode waren in Bernsteinringen *B* luftdicht in einem Ansatz aus Messingrohr eingekittet. Es war Sorge getragen, daß der Siegellack nur außen den Bernsteinring bedeckte. Die beiden Bernsteinringe *B*, welche sich eng an den Stutzen anschlossen und durch welche die metallischen Zuführungsdrähte mit großer Reibung gingen, bewirkten, daß etwa sich entwickelnde Kittdämpfe einen so großen Diffusionswiderstand erfuhren, daß sie nicht in die eigentliche Zelle gelangen konnten. Wie die Figur zeigt, wurden die Kittdämpfe durch die zweistufige Diffusionspumpe weggesaugt. Da letztere ebenfalls bis zu einem Vakuum von 10^{-6} mm Hg pumpte und die zu evakuierenden Räume zwischen den beiden Bernsteinkorken nur klein waren, so war der Druck hier wahrscheinlich niemals größer als in der Zelle. Das Licht der Quarzquecksilberlampe *L* wurde in die Zelle durch passend angebrachte Blenden und Quarzlinsen geworfen.

Die Quarzplatte *A* war aufgekittet. Um an dieser Stelle die Kittdämpfe wegzusaugen, wurde folgendermaßen verfahren. An den Messingstützen *ST* war ein dicker Messingring *M* angelötet, in demselben war ein tiefer Ring, der zu einem Bleirohr und dann zu der Pumpe führte, ausgehöhlt. Der der Zelle benachbarte Teil des ebenen Messingringes lag etwas höher als der äußere Teil; infolgedessen drückte die nur außen gekittete Quarzplatte innen sehr fest gegen das Messing und wurde so erreicht, daß der Diffusionswiderstand außerordentlich groß war. Aus dieser Beschreibung und der Figur geht somit hervor, daß die Kittdämpfe stets Diffusionswege von 1 bis 2 cm zurücklegen mußten, bevor sie in die Zelle gelangen konnten. Die Widerstände auf diesen Wegen waren so groß,

daß man einigermaßen sicher sein konnte, daß keine Kittdämpfe in den Meßraum der Zelle gelangten. Das Vorvakuum wurde von einer Gaede-Hochvakuum-Kolbenpumpe geliefert. An verschiedenen Stellen waren Gefäße mit P_2O_5 zur Trocknung angesetzt. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, deren Klemmspannung mit Hilfe eines Präzisionsvoltmeters und -Amperemeters bis auf Zehntel eines Volt bzw. Ampere reguliert werden konnte. Erst, wenn beide Instrumente keine Änderungen mehr zeigten, die Lampe also unbedingt konstant brannte, wurde mit den Messungen des Photostroms begonnen, wozu ein Elektrometer von Dolezalek diente, dessen Empfindlichkeit 950 Skalenteile pro Volt betrug.

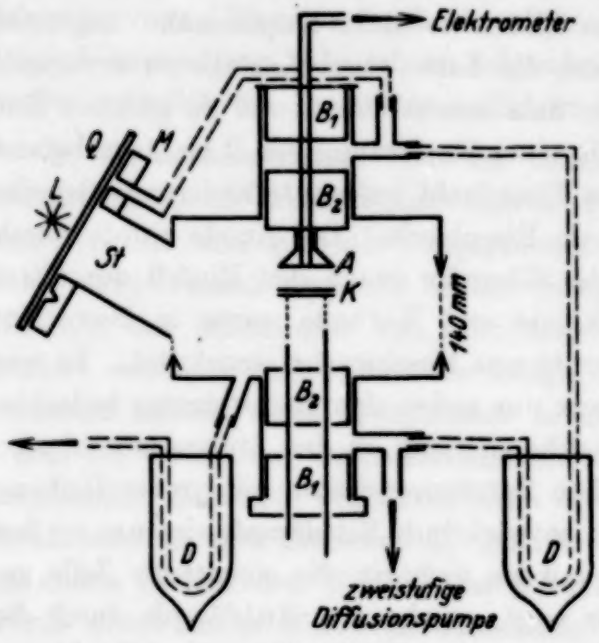


Fig. 1.

3. Versuchsbeschreibung. Betreffs der Beschreibung der Versuche sei auf die Arbeit von Werner hingewiesen, nur war mein Vakuum stets besser, nämlich 10^{-6} mm.

4. Die Versuche. 1. Gelöstes Cadmiumjodid. Reinstes CdJ_2 wurde in möglichst heißem Wasser gelöst und auf die Kathode durch mehrmaliges Hineintauchen derselben in ziemlich dicker Schicht gebracht. Übereinstimmend mit Werner ergab sich eine langandauernde zeitliche Zunahme der Empfindlichkeit, bis schließlich ein konstanter Endwert erreicht wurde. Dieser Wert änderte sich nicht, als in die Dewargefäße flüssige Luft gegossen wurde. Nach Stunden wurde die flüssige Luft entfernt und die Empfindlichkeit weiter verfolgt. Sie blieb auch jetzt wieder konstant. Aus diesen Versuchen ergibt sich somit: CdJ_2, *das im gelösten Zustand eine mit der Zeit steigende Empfindlichkeitskurve hat, zeigt keine Änderung der Empfindlichkeit, wenn man durch flüssige Luft die Dämpfe kondensiert.*

Von Klapphecke* sind die Verhältnisse bei den gelösten Salzen weitgehend aufgeklärt worden.

---

* Die Arbeit erscheint demnächst.

Diese Präparate enthalten noch sehr große Mengen von Wasser und damit sehr viele Lockerstellen; nur an diesen ist die Austrittsarbeit so klein, daß unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes Elektronen zur Emission gelangen. Andererseits bildet der Wasserdampf an der Oberfläche eines Salzes eine adhärierende Gasschicht, welche den Austritt der Elektronen erschwert. Im Laufe der Zeit wird die Oberfläche immer trockener, die ädhärierende Gasschicht infolgedessen kleiner und die Empfindlichkeit

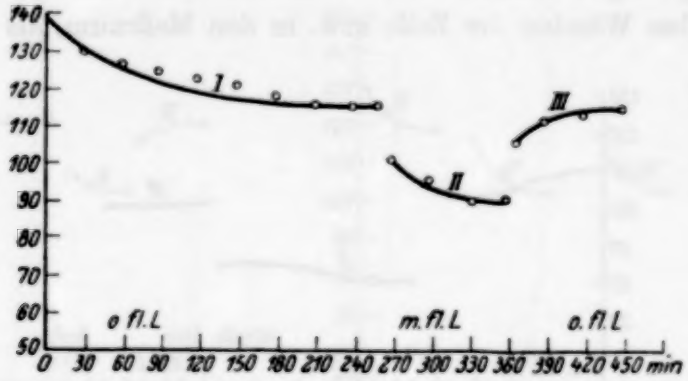


Fig. 2.
o. fl. L. = ohne flüssige Luft; m. fl. L. = mit flüssiger Luft.

nimmt zu, bis schließlich sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, indem ebensoviele Wassermoleküle aus dem Innern des Salzes nachströmen, wie weggepumpt werden. Da somit die aus dem Innern des Salzes stammenden Wassermoleküle maßgebend sind für die Empfindlichkeit dieser Präparate, ist es natürlich, daß durch die Kondensation des in der Zelle befindlichen Wasserdampfes mittels der flüssigen Luft nur ein kleiner bzw. überhaupt kein Einfluß zu beobachten ist.

II. Sublimiertes Cadmiumjodid. Die auf die Kathode durch Sublimation gebrachten Salze enthalten viel weniger Wasser und daher ist die Zahl der Lockerstellen viel kleiner. Diese Präparate ergaben den von Werner gefundenen und in der Einleitung beschriebenen Verlauf der Kurven: Abfall unter dem Einfluß des Lichtes, Erholung im Dunkeln bzw. noch schnellere Erholung im Licht bei verzögernder, den Austritt der Elektronen verhindernder Spannung. Die Kurven geben einen Auszug aus meinen Versuchen. In Fig. 2 — Spannung 66 Volt — sieht man zunächst den normalen Abfall (Kurve I), der von einer Verarmung der Oberfläche an Elektronen herrührt. Hineingießen von flüssiger Luft in die Dewargefäße bewirkt einen Abfall der Empfindlichkeit, Kurve II; nach kurzer Zeit stellt sich ein neuer Gleichgewichtswert ein.

Nach Entfernen der flüssigen Luft steigt die Empfindlichkeit bis zu dem ursprünglichen Wert (Kurve III). Aus diesen Versuchen geht somit hervor: *Bei sublimiertem Cadmiumjodid, das eine mit der Zeit fallende lichtelektrische Empfindlichkeit zeigt, nimmt die Empfindlichkeit ab, wenn der Wasserdampf durch Ausfrieren aus der Zelle entfernt wird.*

Die Versuche sind leicht zu erklären. Offenbar haben wir es, wenn das Präparat seinen konstanten Endwert zeigt, mit einem Gleichgewicht zu tun; es gelangen ebenso viele Wassermoleküle aus dem Innern des Salzes, von den Wänden der Zelle usw. in den Meßraum, als weggepumpt

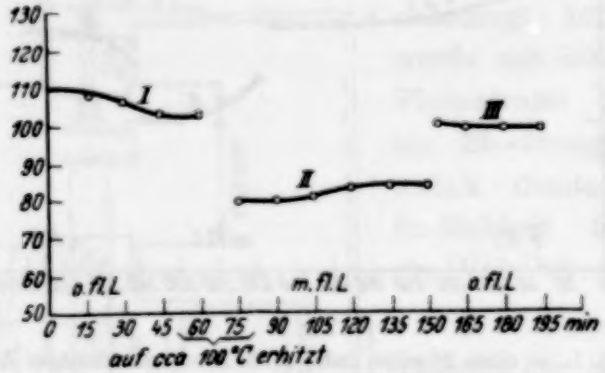


Fig. 3.

werden. Ein Wassermolekül, das sich mit dem Salz vereinigt, bildet dort eine Lockerstelle, da nun ebensoviel Wassermoleküle sich mit dem Salz verbinden, als entweichen, ist die Zahl der Lockerstellen konstant und damit auch die lichtelektrische Empfindlichkeit. Wird nun der Wasserdampfgehalt der Zelle durch Ausfrieren verkleinert, so nimmt die Zahl der sich mit dem Salz vereinigenden Wassermoleküle ab; die Zahl der Lockerstellen und damit die Empfindlichkeit wird kleiner. Die gleichen Resultate wurden erhalten, nachdem das Präparat erhitzt worden war, wodurch, wie bei Werner, die Empfindlichkeit abnahm. Es erübrigt sich eine Kurve zu geben. Fig. 3 gibt einen Versuch wieder, bei dem während des Erhitzens zugleich die flüssige Luft wirkte. Nach Abstellen der Heizung wurden dann die Kurven II bis III erhalten. Auch dieser Versuch zeigt deutlich die Wirkung der flüssigen Luft; sowohl bei Anbringen wie bei Fortnahme derselben taucht ein entsprechender Knick im Sinne einer Ab- oder Zunahme der Empfindlichkeit auf. Kurve I stellt wieder den Verlauf der Ermüdung ohne flüssige Luft dar; darauf wurde das Salz 15 Minuten auf etwa 100° C erhitzt, während gleichzeitig flüssige Luft den entwickelten Wasserdampf kondensierte. Kurve II zeigt die Verminderung der Empfindlichkeit an; nach Fortnahme der flüssigen Luft steigt

die Empfindlichkeit wieder (Kurve III). Diese liegt etwas tiefer als Kurve I, da infolge des Erhitzens Wasser aus dem Salz getrieben worden ist und dadurch die Zahl der Lockerstellen abgenommen hat. Um festzustellen, ob der bei obigen Versuchen zutage tretende Einfluß der kondensierten Gase an einem frischen Präparat stärker hervortreten würde, wurden die Versuche an einem neuen Präparat wiederholt. Die Empfindlichkeitsverminderung durch Kühlung mit flüssiger Luft war keine größere, dagegen

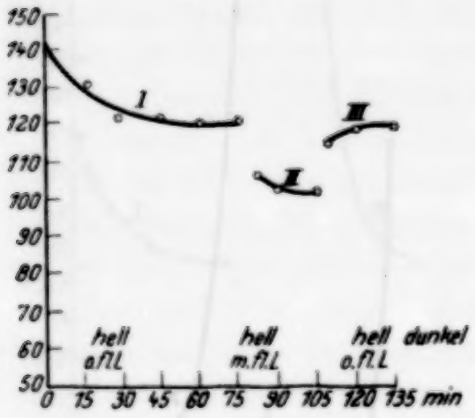


Fig. 4.

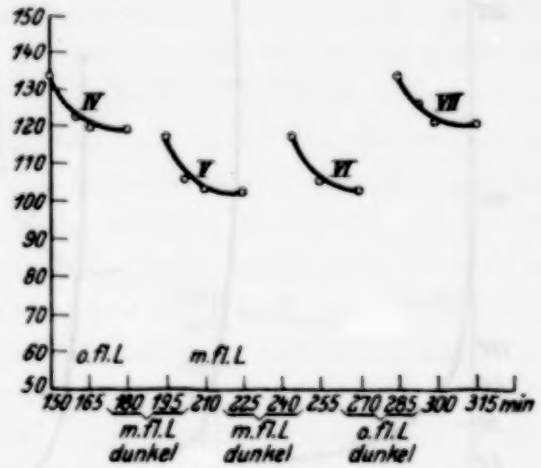


Fig. 5.

vollzog sich die lichtelektrische Ermüdung in erheblich kürzerer Zeit, ein Umstand, der für die folgenden länger dauernden Versuche besonders günstig war.

Mit meiner Versuchsanordnung wurden nun die wichtigsten Ergebnisse von Werner kontrolliert. Die Fig. 4 gibt einen Versuch wieder, bei dem die Erholung im Dunkeln verfolgt wurde. Kurve I zeigt die Ermüdung ohne flüssige Luft; nachdem letztere 30 Minuten gewirkt hatte, wurde wie bei früheren Versuchen die geringere Empfindlichkeit (Kurve II) erhalten. Nach Fortnahme der flüssigen Luft bildete sich wieder das ursprüngliche Gleichgewicht aus (Kurve III). Im Dunkeln ohne flüssige Luft erholte sich das Präparat (Kurve IV) (Fig. 5); der Anfangspunkt von IV liegt höher als der Endpunkt von III. Nach erneutem Erholen im Dunkeln, während gleichzeitig flüssige Luft wirkte, wurde Kurve V erhalten. Unter denselben Umständen wurde nach der Erholung im Dunkeln Kurve VI beobachtet. Nachdem die flüssige Luft entfernt war und das Salz sich im Dunkeln erholt hatte, wurde die höherliegende Kurve VII erhalten. Bemerkenswert ist, daß man unter denselben Versuchsbedingungen immer zu denselben Gleichgewichtspunkten gelangt.

Auch diese Versuche zeigen den Einfluß der Kondensation, sie beweisen aber zu gleicher Zeit, daß man auch unter Berücksichtigung der äußersten Vorsichtsmaßregeln zu denselben Resultaten, wie sie Werner erhalten hat, gelangt. Nur die Zahlenwerte sind etwas verschieden.

Da aber, wie Werner bewiesen, die reinen Salze unter dem Quarzquecksilberlicht lichtelektrisch unempfindlich sind, und die Stärke des

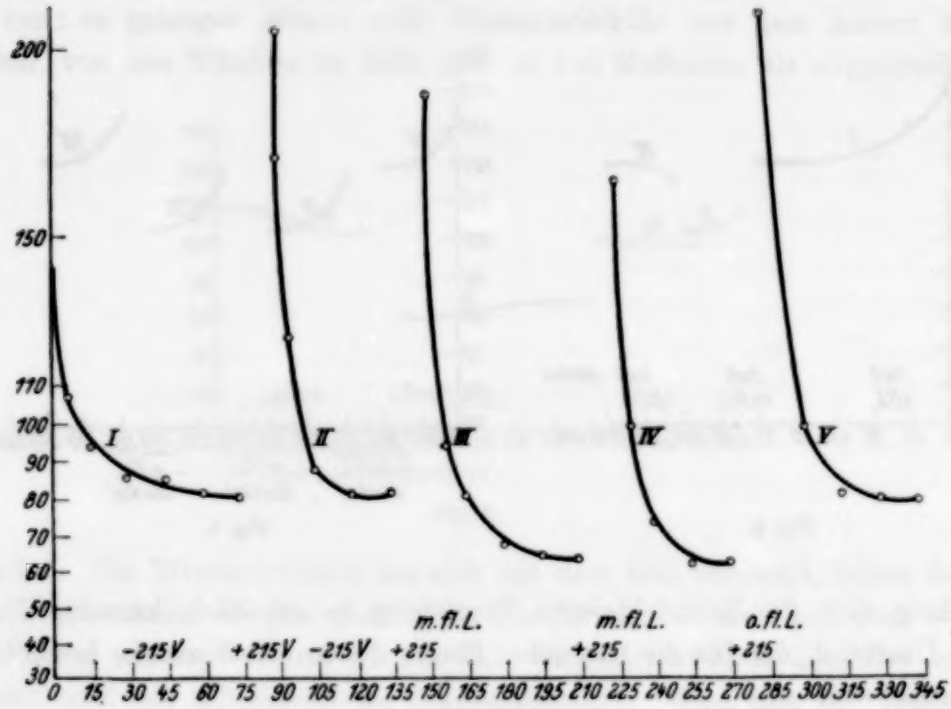


Fig. 6.

lichtelektrischen Stroms nur durch die zufällige Zahl von Lockerstellen bedingt ist, so ist auch die Größe der lichtelektrischen Empfindlichkeit eine reine zufällige.

Es wurde nun das *Ergebnis* von Werner geprüft, daß die Erholung im Licht stets größer ist als die im Dunkeln. Die Fig. 6 gibt dieVersuche wieder. Bei — 215 Volt wurde Kurve I erhalten; das Präparat erholte sich, nachdem plus 215 Volt 15 Minuten lang gewirkt hatten, während gleichzeitig das Licht auf das Salz fiel, über den ursprünglichen Wert. Kurve III und IV wurden in der gleichen Weise gewonnen, während gleichzeitig die flüssige Luft die Dämpfe kondensierte. Nach Fortnahme der flüssigen Luft erhielt man Kurve V. Aus diesen Versuchen ergibt sich somit übereinstimmend mit Werner, daß das Salz sich im Lichte stärker erholt als im Dunkeln. Die Resultate von Werner sind somit einwandfrei.

In Betreff der Erklärung verweise ich auf die Arbeit von Werner. Schließlich wurde noch der Einfluß der Spannung mit oder ohne flüssige Luft untersucht. Fig. 7 und 8 (Kurve I) ergibt den normalen Verlauf der Ermüdung wieder bei — 215 Volt. Nachdem sich das Salz 40 Minuten im Dunkeln erholt hatte, wurde bei Null Volt wieder eine Ermüdung beobachtet (Kurve II). Mit — 215 Volt erhielt man darauf wieder den stärkeren

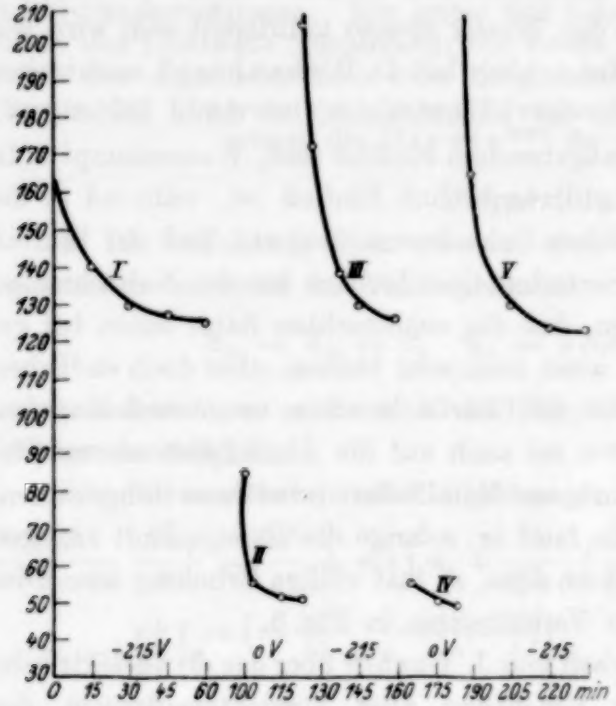


Fig. 7.

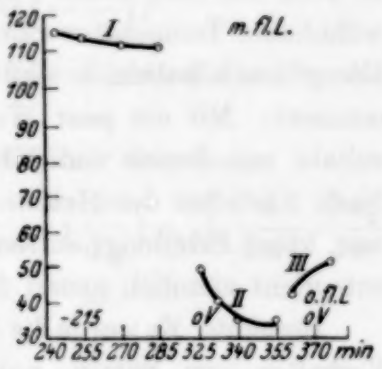


Fig. 8.

Strom mit der Ermüdung. Darauf wurde unmittelbar nach Beendigung der Beobachtungsreihe (Kurve III) Null Volt Spannung angelegt und Kurve IV erhalten. Man erkennt deutlich beim Vergleich von IV mit II, daß sich das Salz kaum erholt hat. Zum Schluß wurde wieder — 215 Volt angelegt und Kurve V ungefähr übereinstimmend mit Kurve III erhalten. Die Fig. 8 gibt die entsprechenden Versuche mit flüssiger Luft. Kurve I bei — 215 Volt, nach der Erholung während 40 Minuten im Dunkeln bei Null Volt Kurve II und schließlich nach Fortnahme der flüssigen Luft bei Null Volt Kurve III. Diese Versuche beweisen, daß der allgemeine Verlauf der Kurven mit und ohne flüssige Luft identisch ist, nur die Zahlenwerte sind etwas verschieden.

Schluß. Es ergibt sich somit, daß selbst unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln, wie Fernhalten von Fettdämpfen usw. der Verlauf der

Kurven bei den Salzen identisch ist mit denen, die man erhält, wenn man diese äußersten Vorsichtsmaßregeln nicht berücksichtigt. Auch meine Versuche gaben keinerlei Anhaltspunkte, die auf einen Einfluß auf der Oberfläche adhärierender Gasschichten schließen lassen. Nur Wasserdampf ist von maßgebendem Einfluß, indem er sich mit dem Salz verbindet und eine Lockerstelle bildet. Es wäre von besonderem Interesse, den Einfluß des Wassers auf ein in Wasser unlösliches Salz zu untersuchen. Es erscheint möglich, daß in diesem Falle das Wasser ebenso indifferent sein wird wie Stickstoff, Sauerstoff usw. Tatsächlich hat O. Birkenberg* nachweisen können, daß bei der Emission der Ionenstrahlen, bei deren Bildung die Lockerstellen ebenfalls von maßgebendem Einfluß sind, Wasserdampf z. B. auf die unlöslichen Salze: AgCl, AgJ ohne Einfluß ist, während es die Emission aller im Wasser löslichen Salze enorm steigert. Daß der Einfluß der auf der Oberfläche adhärierenden Gasschichten bei den Salzschichten so klein ist, mag daher rühren, daß die untersuchten Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur einen wenn auch sehr kleinen, aber doch endlichen Dampfdruck haben, so daß sich die Oberfläche stets, wenn auch langsam, erneuert. Mit ein paar Worten sei auch auf die Ähnlichkeit meiner Resultate mit denen von Klumb an Metallfolien erhaltenen hingewiesen. Nach Abstellen des Heizstroms fand er, solange die flüssige Luft zugegen war, keine Erholung; entfernte er diese, so trat völlige Erholung ein. Dies entspricht ziemlich genau den Verhältnissen in Fig. 3.

Resultate. Es wurde die Arbeit von J. Werner über das photoelektrische Verhalten von Salzen unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln der heutigen Vakuumtechnik wiederholt. Der allgemeine Verlauf der Kurven wurde nicht verändert, nur die Zahlenwerte der photoelektrischen Ströme waren um einige Prozent kleiner. Es erklärt sich dies daraus, daß der Wasserdampf kondensiert wird; daß Wassermoleküle, indem sie sich mit dem Salz vereinigen, und so besonders lichtelektrisch empfindliche Lockerstellen bilden, die photoelektrische Empfindlichkeit steigern, ist aber schon von Werner bewiesen worden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. G. C. Schmidt für das unermüdliche Interesse und die vielen Bemühungen, mit denen er manche Schwierigkeiten überwinden half, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenfalls danke ich der Helmholtz-Gesellschaft für Bewilligung von Mitteln.

* O. Birkenberg, Ann. d. Phys. **1**, 157, 1929.

Beiträge zur Quantenmechanik der Dispersion und Magnetorotation in Diracs Theorie des Elektrons*).

Von **Wolfgang Kroll** in Breslau.

(Eingegangen am 21. August 1930.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Dispersionserscheinungen beim Einelektronenproblem ohne Vernachlässigung des Elektronenspins und der Relativitätskorrektionen. Ein erster Teil behandelt die Störung des Atoms durch eine Lichtwelle (Dispersion); der zweite Teil die Störung im Magnetfeld durch eine auffallende Lichtwelle (Magnetorotation). Wir legen dabei die Theorie des Elektrons von Dirac** zugrunde, die wir in der Form ansetzen, die Darwin*** ihr gegeben hat.

I. Dispersion.

1. Die einfallende Lichtwelle sei eben und linear polarisiert. Wir beschreiben sie durch das Vektorpotential

$$\mathfrak{A}_x = \mathfrak{A}_y = 0, \quad \mathfrak{A}_z = b\cos\omega\left(t-\frac{x}{c}\right),$$

wobei bedeutet: $\omega = 2\pi\nu$, ν die Frequenz der Lichtwelle und c die Lichtgeschwindigkeit.

Die Dirac-Darwinschen Gleichungen schreiben sich dann:

$$-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial u_1}{\partial t}+\left(\frac{e^2}{cr}+mc\right)u_1+\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)u_4+\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u_3}{\partial z}$$
$$=-\frac{eb}{2c}\left[e_1^{i\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)}+e_1^{-i\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)}\right]u_3,$$

$$-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial u_2}{\partial t}+\left(\frac{e^2}{cr}+mc\right)u_2+\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)u_3-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u_4}{\partial z}$$
$$=\frac{eb}{2c}\left[e_1^{i\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)}+e_1^{-i\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)}\right]u_4,$$

$$-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial u_3}{\partial t}+\left(\frac{e^2}{cr}-mc\right)u_3+\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)u_2+\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u_1}{\partial z}$$
$$=-\frac{eb}{2c}\left[e_1^{i\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)}+e_1^{-i\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)}\right]u_1,$$

$$-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial u_4}{\partial t}+\left(\frac{e^2}{cr}-mc\right)u_4+\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)u_1-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u_2}{\partial z}$$
$$=\frac{eb}{2c}\left[e_1^{i\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)}+e_1^{-i\omega\left(t-\frac{x}{c}\right)}\right]u_2,$$

---

* Auszug aus einer Breslauer Dissertation.

** P. A. M. Dirac, Roy. Soc. Proc. (A) **117**, 610, 1928.

*** C. G. Darwin, ebenda **118**, 654, 1928.

hierbei ist h die Plancksche Konstante, $-e$, m und r Ladung, Masse und Abstand des Elektrons vom Kern, e_1 Basis der natürlichen Logarithmen.

Die Auflösung dieser Gleichungen erfolgt durch eine Störungsrechnung, wobei als Störungsparameter die Amplitude des Vektorpotentials b dient. Die Lichtwelle finde das Atom in einem Zustand vor, der durch die Energie E_k mit den Eigenfunktionen u_μ^k charakterisiert sein möge. Wir setzen die u_μ folgendermaßen an:

$$u_\mu = u_\mu^k + \lambda w_\mu^{(1)} + \lambda^2 w_\mu^{(2)} + \cdots, \quad \text{wobei} \quad \lambda = \frac{eb}{2c}.$$

Da die u_μ^k die Gleichungen für $b = 0$ erfüllen, so bekommen wir für die erste Näherung der u_μ die Gleichungen, indem wir alle Glieder sammeln, die proportional λ sind:

$$\left.\begin{aligned}
&-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial w_1^{(1)}}{\partial t} + \left(\frac{e^2}{cr} + mc\right) w_1^{(1)} + \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) w_4^{(1)} \\
&\quad + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} w_3^{(1)} = -u_3^k\left[e_1^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)} + e_1^{-i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}\right], \\
&-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial w_2^{(1)}}{\partial t} + \left(\frac{e^2}{cr} + mc\right) w_2^{(1)} + \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) w_3^{(1)} \\
&\quad - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} w_4^{(1)} = u_4^k\left[e_1^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)} + e_1^{-i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}\right], \\
&-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial w_3^{(1)}}{\partial t} + \left(\frac{e^2}{cr} - mc\right) w_3^{(1)} + \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) w_2^{(1)} \\
&\quad + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} w_1^{(1)} = -u_1^k\left[e_1^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)} + e_1^{-i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}\right], \\
&-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial w_4^{(1)}}{\partial t} + \left(\frac{e^2}{cr} - mc\right) w_4^{(1)} + \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) w_1^{(1)} \\
&\quad - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} w_2^{(1)} = u_2^k\left[e_1^{i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)} + e_1^{-i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}\right].
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Es ist nun

$$u_\mu^k = e_1^{-\frac{2\pi i}{h} E_k t}\, \psi_\mu^k,$$

also

$$u_\mu^k\left[e_1^{i\omega t} + e_1^{-i\omega t}\right] = \psi_\mu^k\left[e_1^{-\frac{2\pi i}{h}[E_k - h\nu]t} + e_1^{-\frac{2\pi i}{h}[E_k + h\nu]t}\right].$$

Setze ich noch

$$w_\mu^{(1)} = w_\mu^+ e_1^{-\frac{2\pi i}{h}[E_k + h\nu]t} + w_\mu^- e_1^{-\frac{2\pi i}{h}[E_k - h\nu]t},$$

so folgt für $w_\mu^\pm$ das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{E_k \pm h\nu + \frac{e^2}{r} + mc^2}{c} w_1^\pm + \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) w_4^\pm \\
&\quad = -\psi_3^k e_1^{\pm i\omega\frac{x}{c}} - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} w_3^\pm, \\
&\frac{E_k \pm h\nu + \frac{e^2}{r} + mc^2}{c} w_2^\pm + \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) w_3^\pm \\
&\quad = \psi_4^k e_1^{\pm i\omega\frac{x}{c}} + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} w_4^\pm, \\
&\frac{E_k \pm h\nu + \frac{e^2}{r} - mc^2}{c} w_3^\pm + \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) w_2^\pm \\
&\quad = -\psi_1^k e_1^{\pm i\omega\frac{x}{c}} - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} w_1^\pm, \\
&\frac{E_k \pm h\nu + \frac{e^2}{r} - mc^2}{c} w_4^\pm + \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) w_1^\pm \\
&\quad = \psi_2^k e_1^{\pm i\omega\frac{x}{c}} + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} w_2^\pm.
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

2. Die Lösung des Gleichungssystems (2) kann nach den Funktionen des ungestörten Einelektronenproblems entwickelt werden. Man setzt also an:

$$w_\mu^\pm = \sum_j a_j^\pm \psi_\mu^j, \qquad \mu = 1, 2, 3, 4,$$

wobei unter dem Summenzeichen zu verstehen ist: sowohl eine Summe über die dem diskreten als auch ein Integral über die dem kontinuierlichen Eigenwertspektrum angehörenden Eigenfunktionen. Die Summe über die diskreten Eigenfunktionen läßt sich durchführen, wogegen das Integral nicht explicite herzustellen ist, da die betreffenden Eigenfunktionen noch nicht berechnet sind. Die berechenbaren Summenglieder wollen wir trotzdem herstellen. Weiter unten geben wir einen Weg an, um die vollständige Dispersionsformel mit Berücksichtigung des Kontinuums aufzustellen.

Wir gehen mit dem Ansatz

$$w_\mu^+ = \sum_j a_j^{\pm} \psi_\mu^j, \quad \mu = 1, 2, 3, 4$$

in das Gleichungssystem (2) ein und bedenken, daß die ψ_μ^j die ungestörten Eigenfunktionen des Einelektronenproblems sind. Wir erhalten so:

$$\left.\begin{aligned}
\sum_j \frac{E_k - E_j \pm h\nu}{c} a_j^{\pm} \psi_1^j &= -\psi_3^k e_1^{\pm i\omega\frac{z}{c}},\\
\sum_j \frac{E_k - E_j \pm h\nu}{c} a_j^{\pm} \psi_2^j &= \psi_4^k e_1^{\pm i\omega\frac{z}{c}},\\
\sum_j \frac{E_k - E_j \pm h\nu}{c} a_j^{\pm} \psi_3^j &= -\psi_1^k e_1^{\pm i\omega\frac{z}{c}},\\
\sum_j \frac{E_k - E_j \pm h\nu}{c} a_j^{\pm} \psi_4^j &= \psi_2^k e_1^{\pm i\omega\frac{z}{c}}.
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Diese Gleichungen multiplizieren wir der Reihe nach mit $\overline{\psi}_1^j$, $\overline{\psi}_2^j$, $\overline{\psi}_3^j$, $\overline{\psi}_4^j$ — die überstrichenen Größen bedeuten die konjugiert komplexen Ausdrücke der unüberstrichenen —, addieren sie und integrieren über den ganzen Raum. Zwischen den Eigenfunktionen, die zu verschiedenen Energiewerten gehören, besteht die Orthogonalitätsbeziehung $\int \sum_\mu \psi_\mu^j \overline{\psi}_\mu^i \, d\tau = 0$. Deswegen und wegen der Normierungsbedingungen $\int \sum_\mu |\psi_\mu^j|^2 \, d\tau = 1$ erhalten wir dann für die a_j die Gleichung

$$\frac{E_k - E_j \pm h\nu}{c} a_j^{\pm} = \int e_1^{\pm i\omega\frac{z}{c}} (-\psi_3^k \overline{\psi}_1^j + \psi_4^k \overline{\psi}_2^j - \psi_1^k \overline{\psi}_3^j + \psi_2^k \overline{\psi}_4^j) \, d\tau.$$

In dem Integral setzen wir die Exponentialfunktion als konstant an mit dem Werte 1, d. h. wir sehen die Atomdimensionen als klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes an. Das Integral auf der rechten Seite kann dann geschrieben werden:

$$-\frac{1}{ce} \int s_{zjk} \, d\tau \, e_1^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_j)t},$$

wo s_{zjk} das Matrixelement der z-Komponente des elektrischen Stromes ist*. Nun ist aber

$$\int \left(s_{zjk} + z\frac{ds_{zjk}}{dz}\right) d\tau = \int \frac{d}{dz}(s_{zjk} z) \, d\tau = \int z s_{zjk} \cos(n, z) \, d\sigma = 0,$$

* Darwin, l. c., S. 660.

wenn man das Integral nach Gauß transformiert. Also

$$\int s_{zjk}\,d\tau = -\int z\frac{ds_{zjk}}{dz}\,d\tau = -\int z\,\mathrm{div}\cdot s_{jk}\,d\tau = \int z\frac{d\varrho_{jk}}{dt}\,d\tau$$

$$= -\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_j)\int z\varrho_{jk}\,d\tau, \quad \text{da} \quad \frac{d\varrho}{dt} + \mathrm{div}\,s = 0,$$

ϱ ist die elektrische Dichte.

$$-\frac{1}{ce}\int s_{zjk}\,d\tau\, e_1^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_j)t} = -\frac{2\pi i}{ce}\nu_{jk}z_{jk},$$

wobei $\nu_{jk} = \dfrac{E_j - E_k}{h}$ und

$$z_{jk} = -e\int z\sum_\mu \psi_\mu^k \bar{\psi}_\mu^j\,d\tau \tag{4}$$

das Matrixelement der z-Komponente des elektrischen Moments ist.

Daher ist

$$a_j^{\pm} = -\frac{2\pi i}{e}\nu_{jk}z_{jk}\frac{1}{E_k - E_j \pm h\nu},$$

$$w_\mu^{\pm} = -\frac{2\pi i}{e}\sum_j \frac{\nu_{jk}z_{jk}}{E_k - E_j \pm h\nu}\psi_\mu^j.$$

Die Eigenfunktionen unseres Problems sind also

$$u_\mu = u_\mu^k + \frac{\pi b}{ci}\left\{\sum_j \frac{\nu_{jk}z_{jk}}{E_k - E_j + h\nu}e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k + h\nu)t}\psi_\mu^j\right.$$

$$\left. + \sum_j \frac{\nu_{jk}z_{jk}}{E_k - E_j - h\nu}e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k - h\nu)t}\psi_\mu^j\right\}.$$

Für den Brechungsquotienten n gilt die Formel

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi NM}{\mathfrak{E}},$$

$N.M$ ist das Produkt aus der Anzahl der Atome N im betrachteten Volumen 1 und dem elektrischen Moment M eines Atoms. $\mathfrak{E}$ ist die elektrische Feldstärke der einfallenden Welle. Es ist $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_z = \dfrac{b\omega}{c}\sin\omega\left(t - \dfrac{x}{c}\right)$.

Das elektrische Moment eines Atoms hat die Komponenten

$$-e\int q\sum_\mu |u_\mu|^2\,d\tau, \qquad q = x, y, z.$$

Wie wir weiter unten sehen werden*, verschwindet die x- und y-Komponente des elektrischen Moments. Wir bekommen also für M den Ausdruck

$$\begin{aligned} M = -e\Big\{ & \int z \sum_\mu |u_\mu^k|^2 \, d\tau \\ & + \frac{ei}{2\pi} \frac{2\pi b}{2ci} \Big[\sum_j a_j^+ e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k + h\nu)t} \int z \sum_\mu \psi_\mu^j \bar{u}_\mu^k \, d\tau \\ & + \sum_j a_j^- e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k - h\nu)t} \int z \sum_\mu \psi_\mu^j \bar{u}_\mu^k \, d\tau \Big] \\ & + \frac{ei}{2\pi} \frac{2\pi b}{2ci} \Big[\sum_j \bar{a}_j^+ e_1^{\frac{2\pi i}{h}(E_k + h\nu)t} \int z \sum_\mu \bar{\psi}_\mu^j u_\mu^k \, d\tau \\ & + \sum_j \bar{a}_j^- e_1^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - h\nu)t} \int z \sum_\mu \bar{\psi}_\mu^j u_\mu^k \, d\tau \Big] \Big\}. \end{aligned}$$

Da $u_\mu^k = \psi_\mu^k e_1^{-\frac{2\pi i}{h} E_k t}$ und $\int z \sum_\mu |u_\mu^k|^2 \, d\tau = 0$ ist, so kann man mit Hilfe von (4) schreiben:

$$\begin{aligned} M &= \frac{\pi b}{ci} \Big\{ \sum_j \frac{\nu_{jk} z_{jk} \bar{z}_{jk}}{E_k - E_j + h\nu} e_1^{-i\omega t} + \sum_j \frac{\nu_{jk} z_{jk} \bar{z}_{jk}}{E_k - E_j - h\nu} e_1^{i\omega t} \\ &\quad - \sum_j \frac{\nu_{jk} z_{jk} \bar{z}_{jk}}{E_k - E_j + h\nu} e_1^{i\omega t} - \sum_j \frac{\nu_{jk} z_{jk} \bar{z}_{jk}}{E_k - E_j - h\nu} e_1^{-i\omega t} \Big\} \\ &= 2 \frac{\pi b}{c} \Big\{ \sum \frac{\nu_{jk} |z_{jk}|^2}{E_k - E_j - h\nu} - \sum_j \frac{\nu_{jk} |z_{jk}|^2}{E_k - E_j + h\nu} \Big\} \sin \omega t \\ &= 4 \frac{\pi b}{hc} \sin \omega t \Big\{ \sum_j \frac{\nu \nu_{jk} |z_{jk}|^2}{\nu_{jk}^2 - \nu^2} \Big\} \\ &= \frac{2\pi \nu b}{c} \sin \omega t \frac{2}{h} \sum_j \frac{\nu_{jk} |z_{jk}|^2}{\nu_{jk}^2 - \nu^2}. \end{aligned}$$

Nun ist aber $\mathfrak{E} = \frac{2\pi\nu}{c} b \sin \omega t$, also ist

$$M = \mathfrak{E} \frac{2}{h} \sum_j \frac{\nu_{jk} |z_{jk}|^2}{\nu_{jk}^2 - \nu^2}.$$

* Abschnitt 7.

Die von dem diskreten Eigenwertspektrum herrührenden Glieder der Dispersionsformel schreiben sich also als

$$\frac{8\pi N}{h}\sum_j \frac{\nu_{jk}\,|z_{jk}|^2}{\nu_{jk}^2-\nu^2}.$$

Da die z_{jk} die z-Komponente der elektrischen Übergangsmomente darstellen, so ist $|z_{jk}|^2$ das e^2-fache der entsprechenden Glieder der z-Koordinatenmatrix. Die Dispersionsstärken sind definiert durch die Formel

$$f_{jk} = \frac{8\pi^2 m}{h}\,|\nu_{jk}|\,|z_{jk}|^2,$$

wobei hier die z_{jk} die Koordinatenmatrixelemente darstellen. Trägt man dies in die obigen Glieder der Dispersionsformel ein, so schreibt sie sich:

$$n^2-1 = \frac{e^2 N}{\pi m}\sum_j \frac{f_{jk}}{\nu_{jk}^2-\nu^2}\ *.$$

Wir erhalten also die entsprechenden Glieder der Ladenburg-Kramers-Heisenbergschen Dispersionsformel.

3. Um der oben beschriebenen Schwierigkeit des kontinuierlichen Eigenwertspektrums ausweichen zu können, muß man nach einem Funktionssystem suchen, das kein kontinuierliches Eigenwertspektrum besitzt und nach dem sich die Lösung von (2) bequem entwickeln läßt. Wir verfahren dazu ähnlich, wie es in einer Arbeit von Podolsky** geschehen ist. Das Funktionssystem wird durch das Eigenwertproblem beschrieben:

$$\left.\begin{aligned}
\left[\delta(1-\alpha^2)+\frac{A+\varepsilon}{r}\right]x_1+\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_4+\frac{\partial}{\partial z}x_3 &= 0,\\
\left[\delta(1-\alpha^2)+\frac{A+\varepsilon}{r}\right]x_2+\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_3-\frac{\partial}{\partial z}x_4 &= 0,\\
\left[\delta\alpha^2+\frac{A-\varepsilon}{r}\right]x_3+\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_2+\frac{\partial}{\partial z}x_1 &= 0,\\
\left[\delta\alpha^2+\frac{A-\varepsilon}{r}\right]x_4+\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_1-\frac{\partial}{\partial z}x_2 &= 0.
\end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

δ, α, ε sind reelle Konstanten, A ist der Eigenwert.

---

* Siehe auch K. Nikolsky, ZS. f. Phys. **56**, 709, 1929 und I. Waller, ebenda **61**, 837, 1930.

** B. Podolsky, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 253, 1928.

Die Auflösung dieser Gleichungen kann auf demselben Wege geschehen, wie bei Darwin* unter Benutzung der dort angegebenen Formeln:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right) f P_k^u = \frac{1}{2k+1}\left\{\left(\frac{df}{dr}-\frac{k}{r}f\right)P_{k+1}^{u+1} - (k-u)(k-u-1)\left(\frac{df}{dr}+\frac{k+1}{r}f\right)P_{k-1}^{u+1}\right\},$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right) f P_k^u = \frac{1}{2k+1}\left\{-\left(\frac{df}{dr}-\frac{k}{r}f\right)P_{k+1}^{u-1} + (k+u)(k+u-1)\left(\frac{df}{dr}+\frac{k+1}{r}f\right)P_{k-1}^{u-1}\right\},$$

$$\frac{\partial}{\partial z} f P_k^u = \frac{1}{2k+1}\left\{\left(\frac{df}{dr}-\frac{k}{r}f\right)P_{k+1}^{u} + (k+u)(k-u)\left(\frac{df}{dr}+\frac{k+1}{r}f\right)P_{k-1}^{u}\right\},$$

wobei

$$f = f(r), \quad P_k^u = (k-u)!\sin^u\vartheta\left(\frac{d}{d\cos\vartheta}\right)^{k+u}\frac{(\cos^2\vartheta-1)^k}{2^k k!}e_1^{iu\varphi}.$$

Man erhält so zwei Lösungssysteme:

I. $x_1 = F_k P_{k+1}^u$, $x_2 = F_k P_{k+1}^{u+1}$, $x_3 = (k+u+1)G_k P_k^u$,
$x_4 = -(k-u)G_k P_k^{u+1}$,

II. $x_1 = (k+u)F_{-k-1}P_{k-1}^u$, $x_2 = -(k-u-1)F_{-k-1}P_{k-1}^{u+1}$,
$x_3 = G_{-k-1}P_k^u$, $x_4 = G_{-k-1}P_k^{u+1}$.

Zwischen F_k und G_k bestehen dabei die Gleichungen**:

$$\left.\begin{aligned}\left[\delta(1-\alpha^2)+\frac{A+\varepsilon}{r}\right]F_k+\frac{dG_k}{dr}-\frac{k}{r}G_k &= 0,\\ \left[\delta\alpha^2+\frac{A-\varepsilon}{r}\right]G_k+\frac{dF_k}{dr}+\frac{k+2}{r}F_k &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

F_{-k-1} und G_{-k-1} gehen dann aus F_k und G_k durch Vertauschen von k mit $-k-1$ hervor.

F_k und G_k bestimmen wir jetzt folgendermaßen:

$$F = F_k = e_1^{-\lambda r}\sum_\nu a_\nu r^{\nu+\gamma},$$
$$G = G_k = e_1^{-\lambda r}\sum_\nu b_\nu r^{\nu+\gamma}.$$

---

* C. G. Darwin, l. c., Formel (7, 2).
** C. G. Darwin, l. c., Formel (7, 5).

Mit diesem Ansatz gehen die Gleichungen (6) über in

$$\left.\begin{aligned}\left[\delta(1-\alpha^2)+\frac{A+\varepsilon}{r}\right]\sum_\nu a_\nu r^{\nu+\gamma}-\lambda\sum_\nu b_\nu r^{\nu+\gamma}\\ +\sum_\nu(\gamma+\nu-k)\,b_\nu r^{\nu+\gamma-1}=0,\\ \left[\delta\alpha^2+\frac{A-\varepsilon}{r}\right]\sum_\nu b_\nu r^{\nu+\gamma}-\lambda\sum_\nu a_\nu r^{\nu+\gamma}\\ +\sum_\nu(\gamma+\nu+k+2)\,a_\nu r^{\nu+\gamma-1}=0.\end{aligned}\right\}\tag{7}$$

Sammeln wir die Glieder mit gleichen Potenzen in r, so erhalten wir die Rekursionsformeln der Koeffizienten a_ν und b_ν:

$$\left.\begin{aligned}(A+\varepsilon)\,a_{\nu+1}+(\gamma+\nu-k+1)\,b_{\nu+1}&=\lambda b_\nu-\delta(1-\alpha^2)\,a_\nu,\\ (A-\varepsilon)\,b_{\nu+1}+(\gamma+\nu+k+3)\,a_{\nu+1}&=\lambda a_\nu-\delta\alpha^2 b_\nu.\end{aligned}\right\}\tag{7a}$$

Aus dem Verhalten von F und G für große Werte von r ergibt sich λ aus der Gleichung

$$\lambda^2=\delta^2\alpha^2(1-\alpha^2),\qquad \lambda=\delta\alpha\sqrt{1-\alpha^2}.$$

Multiplizieren wir daher die erste Gleichung von (7a) mit λ, die zweite mit $\delta(1-\alpha^2)$ und addieren, so erhalten wir

$$\begin{aligned}&[\lambda(A+\varepsilon)+\delta(1-\alpha^2)(\gamma+\nu+k+3)]\,a_{\nu+1}\\ &\quad+[\lambda(\gamma+\nu-k+1)+\delta(1-\alpha^2)(A-\varepsilon)]\,b_{\nu+1}=0.\end{aligned}$$

Daraus schließen wir:

$$\begin{aligned}a_\nu&=c_\nu[\lambda(\gamma+\nu-k)+\delta(1-\alpha^2)(A-\varepsilon)],\\ b_\nu&=-c_\nu[\lambda(A+\varepsilon)+\delta(1-\alpha^2)(\gamma+\nu+k+2)].\end{aligned}$$

Mit diesen Werten von a_ν und b_ν gehen wir in (7a) ein und erhalten für c_ν die Rekursionsformel

$$c_{\nu+1}=\frac{2\lambda(\gamma+\nu+1)-\delta(1-2\alpha^2)\varepsilon+\delta A}{[(\gamma-k)+\nu+1][(\gamma+k+2)+\nu+1]-(A^2-\varepsilon^2)}\,c_\nu.$$

Da wir nun solche Lösungen von F und G suchen, für die das Integral $\int\frac{F^2}{r}d\tau$ und $\int\frac{G^2}{r}d\tau$ endlich ist, so müssen wir das Abbrechen der Reihen verlangen. Soll die Reihe bei $\nu=l$ abbrechen, so muß $c_{l+1}=0$ sein. Das ist der Fall, wenn

$$2\lambda(\gamma+l+1)-\delta(1-2\alpha^2)\varepsilon+\delta A=0.\tag{8}$$

Für die Koeffizienten von $r^{\gamma-1}$ ergibt sich aus (7) die Gleichung für $\nu=0$:

$$\begin{aligned}(A+\varepsilon)\,a_0+(\gamma-k)\,b_0&=0,\\ (A-\varepsilon)\,b_0+(\gamma+k+2)\,a_0&=0.\end{aligned}$$

Durch Multiplikation beider Gleichungen miteinander folgt

$$(\gamma+1)^2 = (k+1)^2 + A^2 - \varepsilon^2. \tag{9}$$

Die Gleichungen (8) und (9) sind die Bestimmungsgleichungen von γ und A.

Wir erhalten nach kurzer Reduktion:

$$\gamma+1 = \frac{1}{(1-2\alpha^2)^2}\left\{4\alpha^2(1-\alpha^2)\,l - 2\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}\,(1-2\alpha^2)\right.$$
$$\left. \pm\sqrt{(k+1)^2(1-2\alpha^2)^2 + 4l[\alpha^2(1-\alpha^2)\,l - \alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}\,(1-2\alpha^2)}\right\},$$
$$A = -\frac{2\lambda}{\delta}(\gamma+l+1) + \varepsilon(1-2\alpha^2). \tag{10}$$

In dem Ausdruck für γ ist nur das obere Vorzeichen zu nehmen, da γ sonst für kleine Werte von l und beliebige Werte von k beliebig groß negativ werden kann, was mit der Randbedingung, daß $\int \frac{F^2}{r}\,d\tau$ und $\int \frac{G^2}{r}\,d\tau$ endlich sein sollen, nicht zu vereinen ist.

Mit Hilfe von (9) vereinfacht sich die Rekursionsformel der c_ν folgendermaßen:

$$c_{\nu+1} = \frac{2\lambda(\gamma+\nu+1) - \delta(1-2\alpha^2)\,\varepsilon + \delta A}{(\nu+1)(2\gamma+\nu+3)}\,c_\nu,$$

oder mit Hilfe von (10):

$$c_{\nu+1} = \frac{2\lambda(\nu-l)}{(\nu+1)(2\gamma+\nu+3)}\,c_\nu.$$

Daraus ergibt sich mit $c_0 = 1$

$$c_\nu = (-2\lambda)^\nu \frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{\nu!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}$$

und

$$\left.\begin{aligned} a_\nu &= [\lambda(\gamma+\nu-k) \\ &\quad + \delta(1-\alpha^2)(A-\varepsilon)](-2\lambda)^\nu \frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{\nu!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}, \\ b_\nu &= -[\lambda(A+\varepsilon) \\ &\quad + \delta(1-\alpha^2)(\gamma+\nu+k+2)](-2\lambda)^\nu \frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{\nu!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wir führen mit Hilfe von (10) a_ν und b_ν in einfachere Gestalt über. Es ist nämlich $A-\varepsilon = -\frac{2\lambda}{\delta}(\gamma+l+1) - 2\varepsilon\alpha^2$. Also:

$$(\gamma-k)\,\lambda + \delta(1-\alpha^2)(A-\varepsilon) = \lambda\left[\gamma-k-2(1-\alpha^2)(\gamma+l+1) - 2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\right]$$
$$= a_0;$$

ferner ist $A+\varepsilon = -\frac{2\lambda}{\delta}(\gamma+l+1) + 2\varepsilon(1-\alpha^2)$ und daher

$$-b_0 = \lambda(A+\varepsilon) + \delta(1-\alpha^2)(\gamma+k+2)$$
$$= \delta(1-\alpha^2)\left[\gamma+k+2-2\alpha^2(\gamma+l+1) + 2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\right].$$

Damit schreibt sich

$$a_\nu = \lambda\Big[\big(\gamma-k-2(1-\alpha^2)(\gamma+l+1)-2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\big)\,\frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{\nu!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}$$
$$+\frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{(\nu-1)!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}\Big](-2\lambda)^\nu,$$

$$b_\nu = \delta(1-\alpha^2)\Big[\big(\gamma+k+2-2\alpha^2(\gamma+l+1)+2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\big)\,\frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{\nu!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}$$
$$+\frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{(\nu-1)!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}\Big](-2\lambda)^\nu,$$

Daher ist

$$F = \lambda r^\gamma e_1^{-\lambda r}\Big[\{\gamma-k-2(1-\alpha^2)(\gamma+l+1)$$
$$-2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\}\sum_\nu\frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{\nu!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}(-2\lambda r)^\nu$$
$$+\sum_\nu\frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{(\nu-1)!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}(-2\lambda r)^\nu\Big],$$

$$G = -\delta(1-\alpha^2)\,r^\gamma e_1^{-\lambda r}\Big[\{\gamma+k+2-2\alpha^2(\gamma+l+1)$$
$$+2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\}\sum_\nu\frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{\nu!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}(-2\lambda r)^\nu$$
$$+\sum_\nu\frac{l(l-1)\cdots(l-\nu+1)}{(\nu-1)!\,(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+\nu+2)}(-2\lambda r)^\nu\Big].$$

Dies wollen wir ausdrücken durch entartete hypergeometrische Funktionen, die definiert sind durch

$$F(a,c,x) = \lim_{b\to\infty}\cdot F\Big(a,b,c,\frac{x}{b}\Big) = 1+\frac{a}{1!\,c}x+\frac{a(a+1)}{2!\,c(c+1)}x^2+\cdots$$

Mit diesen Funktionen geschrieben lauten unsere F und G:

$$F = \lambda r^\gamma e_1^{-\lambda r}\Big[\{\gamma-k-2(1-\alpha^2)(\gamma+l+1)-2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\}\,F(-l,2\gamma+3,2\lambda r)$$
$$-\frac{l\,2\lambda r}{2\gamma+3}F\big(-(l-1),2\gamma+4,2\lambda r\big)\Big],$$

$$G = -\delta(1-\alpha^2)\,r^\gamma e_1^{-\lambda r}\Big[\{\gamma+k+2-2\alpha^2(\gamma+l+1)+2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\}\,F(-l,2\gamma+3,2\lambda r)$$
$$-\frac{l\,2\lambda r}{2\gamma+3}F\big(-(l-1),2\gamma+4,2\lambda r\big)\Big].$$

Diese Ausdrücke formen wir um mit Hilfe der Formel

$$a\frac{x}{c}F(a+1, c+1, x) = a\left(F(a+1, c, x) - F(a, c, x)\right);$$

wir erhalten so

$$\left.\begin{aligned} F &= \lambda r^{\gamma} e_1^{-\lambda r}\left[\{\gamma - k + l - 2(1-\alpha^2)(\gamma + l + 1)\right. \\ &\quad \left. - 2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\}F(-l, 2\gamma+3, 2\lambda r) - lF\left(-(l-1), 2\gamma+3, 2\lambda r\right)\right], \\ G &= -\delta(1-\alpha^2) r^{\gamma} e_1^{-\lambda r}\left[\{\gamma + k + l + 2 - 2\alpha^2(\gamma + l + 1)\right. \\ &\quad \left. + 2\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\}F(-l, 2\gamma+3, 2\lambda r) - lF\left(-(l-1), 2\gamma+3, 2\lambda r\right)\right]. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

In dieser Gestalt werden wir die Funktionen F und G weiter unten verwenden, die wir $F(l, k)$ und $G(l, k)$ nennen.

4. Die Orthogonalitätsbeziehung läßt sich in der gewohnten Weise leicht aufstellen und lautet:

$$(A - A')\int\{x_1\bar{x}'_1 + x_2\bar{x}'_2 - x_3\bar{x}'_3 - x_4\bar{x}'_4\}\frac{d\tau}{r} = 0,$$

wo x_μ die zu A gehörenden und die $\bar{x}'_\mu$ die zu A' gehörenden konjugiert komplexen Eigenfunktionen unseres Problems sind. Diese Beziehung hat nicht die gewohnte Gestalt, in der unter dem Integral nur $+$-Zeichen stehen. Das liegt daran, daß unsere Gleichungen (5) von den Diracschen in einem Punkte abweichen. Hätten wir nämlich unser Eigenwertproblem in folgender Weise geschrieben:

$$\begin{aligned} \left[\delta(1-\alpha^2) + \frac{A+\varepsilon}{r}\right]x_1 + \frac{1}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_4 + \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial z}x_3 &= 0, \\ \left[\delta(1-\alpha^2) + \frac{A+\varepsilon}{r}\right]x_2 + \frac{1}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_3 - \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial z}x_4 &= 0, \\ \left[\delta\alpha^2 + \frac{A-\varepsilon}{r}\right]x_3 + \frac{1}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_2 + \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial z}x_1 &= 0, \\ \left[\delta\alpha^2 - \frac{A-\varepsilon}{r}\right]x_4 + \frac{1}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_1 - \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial z}x_2 &= 0, \end{aligned}$$

so hätten wir die gewohntere Orthogonalitätsrelation

$$(A - A')\int\sum_\mu x_\mu\bar{x}'_\mu\, d\tau = 0$$

erhalten.

5. Die x_μ sollen uns dazu dienen, die Lösung des Gleichungssystems (2) als eine Entwicklung nach ihnen darzustellen. Man verfährt dazu folgendermaßen: Wir setzen an:

$$\begin{aligned} w_1^{\pm} &= -i\sum_j \alpha_j^{\pm} x_1^{j\pm}, \quad & w_2^{\pm} &= -i\sum_j \alpha_j^{\pm} x_2^{j\pm}, \\ w_3^{\pm} &= \sum_j \alpha_j^{\pm} x_3^{j\pm}, & w_4^{\pm} &= \sum_j \alpha_j^{\pm} x_4^{j\pm} \end{aligned}$$

und gehen damit in das Gleichungssystem (2) ein.

$$\frac{2\pi i}{hci}\left(E_k \pm h\nu + mc^2 + \frac{e^2}{r}\right)\sum_j \alpha_j^{\pm} x_1^{j\pm} + \sum_j \alpha_j^{+}\left[\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_4^{j\pm} + \frac{\partial}{\partial z}x_3^{j\pm}\right] = -2\pi i\frac{\psi_3^k}{h},$$

$$\frac{2\pi i}{hci}\left(E_k \pm h\nu + mc^2 + \frac{e^2}{r}\right)\sum_j \alpha_j^{\pm} x_2^{j\pm} + \sum_j \alpha_j^{+}\left[\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_3^{j\pm} - \frac{\partial}{\partial z}x_4^{j\pm}\right] = 2\pi i\frac{\psi_4^k}{h},$$

$$\frac{2\pi i}{hc}\left(E_k \pm h\nu - mc^2 + \frac{e^2}{r}\right)\sum_j \alpha_j^{+} x_3^{j\pm} - i\sum_j \alpha_j^{\pm}\left[\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_2^{j\pm} + \frac{\partial}{\partial z}x_1^{j\pm}\right] = -2\pi i\frac{\psi_1^k}{h},$$

$$\frac{2\pi i}{hc}\left(E_k \pm h\nu - mc^2 + \frac{e^2}{r}\right)\sum_j \alpha_j^{\pm} x_4^{j\pm} - i\sum_j \alpha_j^{\pm}\left[\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)x_1^{j\pm} - \frac{\partial}{\partial z}x_2^{j\pm}\right] = 2\pi i\frac{\psi_2^k}{h}.$$

Mit Hilfe von Gleichungssystem (5) können wir Obiges schreiben.

$$\sum_j \alpha_j^{\pm} x_1^{j\pm}\left(\frac{2\pi}{hc}\left(E_k \pm h\nu + mc^2 + \frac{e^2}{r}\right) - \left(\delta(1-\alpha^2) + \frac{A+\varepsilon}{r}\right)\right) = -\frac{2\pi i}{h}\psi_3^k,$$

$$\sum_j \alpha_j^{\pm} x_2^{j\pm}\left(\frac{2\pi}{hc}\left(E_k \pm h\nu + mc^2 + \frac{e^2}{r}\right) - \left(\delta(1-\alpha^2) + \frac{A+\varepsilon}{r}\right)\right) = \frac{2\pi i}{h}\psi_4^k,$$

$$\sum_j \alpha_j^{\pm} x_3^{j\pm}\left(\frac{2\pi i}{hc}\left(E_k \pm h\nu - mc^2 + \frac{e^2}{r}\right) + \left(\delta\alpha^2 + \frac{A-\varepsilon}{r}\right)i\right) = -\frac{2\pi i}{h}\psi_1^k,$$

$$\sum_j \alpha_j^{\pm} x_4^{j\pm}\left(\frac{2\pi i}{hc}\left(E_k \pm h\nu - mc^2 + \frac{e^2}{r}\right) + \left(\delta\alpha^2 + \frac{A-\varepsilon}{r}\right)i\right) = \frac{2\pi i}{h}\psi_2^k.$$

Wählen wir die noch verfügbaren Konstanten δ, α, ε, so daß die Glieder, die nicht proportional $1/r$ sind, und ferner die Glieder, die pro-

portional e^2/r sind, verschwinden, d. h. wählen wir $\delta = \frac{4\pi mc}{h}$, $\varepsilon = \frac{2\pi e^2}{hc}$ (Feinstrukturkonstante), $\alpha^2 = \frac{mc^2 - E_k \mp h\nu}{mc^2}$, so schreiben sich obige Gleichungen:

$$\sum_j \alpha_j^{\pm} x_1^{j\pm} \frac{A}{r} = \frac{2\pi i}{h} \psi_3^k, \qquad \sum_j \alpha_j^{\pm} x_2^{j\pm} \frac{A}{r} = -\frac{2\pi i}{h} \psi_4^k,$$

$$\sum_j \alpha_j^{\pm} x_3^{j\pm} \frac{Ai}{r} = -\frac{2\pi i}{h} \psi_1^k, \quad \sum_j \alpha_j^{\pm} x_4^{j\pm} \frac{Ai}{r} = \frac{2\pi i}{h} \psi_2^k.$$

Unter Anwendung der Orthogonalitätsbeziehung

$$(A - A') \int \{x_1 \bar{x}'_1 + x_2 \bar{x}'_2 - x_3 \bar{x}'_3 - x_4 \bar{x}'_4\} \frac{d\tau}{r} = 0$$

erhalten wir

$$A_m^{\pm} \alpha_m^{\pm} \int \{x_3^m \bar{x}_3^m + x_4^m \bar{x}_4^m - x_1^m \bar{x}_1^m - x_2^m \bar{x}_2^m\}^{\pm} \frac{d\tau}{r}$$

$$= \frac{2\pi}{h} \int \{-i\psi_3^k \bar{x}_1^{m\pm} + i\psi_4^k \bar{x}_2^{m\pm} - \psi_1^k \bar{x}_3^{m\pm} + \psi_2^k \bar{x}_4^{m\pm}\} d\tau,$$

$$\alpha_m^{\pm} = \frac{2\pi}{h} \frac{J_m^{\pm}}{A_m^{\pm} N_m^{\pm}}, \tag{13}$$

wobei

$$J_m^{\pm} = \int \{-i\psi_3^k \bar{x}_1^{m\pm} + i\psi_4^k \bar{x}_2^{m\pm} - \psi_1^k \bar{x}_3^{m\pm} + \psi_2^k \bar{x}_4^{m\pm}\} d\tau,$$

$$N_m^{\pm} = \int \{x_3^{m\pm} \bar{x}_3^{m\pm} + x_4^{m\pm} \bar{x}_4^{m\pm} - x_1^{m\pm} \bar{x}_1^{m\pm} - x_2^{m\pm} \bar{x}_2^{m\pm}\} \frac{d\tau}{r}.$$

Mit diesen $\alpha_m^{\pm}$ sind die Eigenfunktionen unseres Problems gefunden. Eine weitere Ausrechnung bis zur Dispersionsformel wollen wir beim Grundzustand des Wasserstoffatoms durchführen. Die Eigenfunktionen dieses Zustandes sind*:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1^k &= -iH(0,0)\{a_1 P_1^0 + a_2 P_1^{-1}\}, \\ \psi_2^k &= -iH(0,0)\{a_1 P_1^1 + a_2 P_1^0\}, \\ \psi_3^k &= K(0,0)\, a_1 P_0^0, \\ \psi_4^k &= -K(0,0)\, a_2 P_0^0, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei

$$H(0,0) = \frac{\varepsilon}{1 + \sqrt{1-\varepsilon^2}} e^{-\frac{r}{a} r\sqrt{1-\varepsilon^2} - 1},$$

$$K(0,0) = e^{-\frac{r}{a} r\sqrt{1-\varepsilon^2} - 1}.$$

* Darwin, l. c., Formel (7, 4) und S. 674.

Es sind hier ε die Feinstrukturkonstante und a der erste Wasserstoffradius. $\varepsilon = \frac{2\pi e^2}{hc}$, $a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$. Für a_1 und a_2 ergibt sich eine Bestimmung aus einer Arbeit von Heisenberg*. Nach Heisenberg hat man die Eigenfunktionen so zu wählen, daß sie die nullte Näherung darstellen für die Störung, die ein schwaches Störfeld in Richtung des elektrischen Vektors der einfallenden Lichtwelle hervorrufen würde.

Man hat dann zu setzen: entweder $a_1 = 0$ und $a_2 \neq 0$ oder $a_2 = 0$ und $a_1 \neq 0$. Die beiden Möglichkeiten sind, wie eine nähere Ausrechnung zeigt, gleichwertig. Wir wählen $a_2 = 0$.

Nunmehr betrachten wir J_m; dabei haben wir die Integralformeln der Kugelfunktionen anzuwenden, besonders die Orthogonalitätsbeziehung. Wir haben es zu tun mit Integralen von der Gestalt $\int P_l^m P_{l'}^{m'} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$, die nur dann nicht verschwinden, wenn $l' = l$ und $m' = m$. Vergleichen wir die beiden Lösungssysteme von (5) mit (14), so finden wir, daß im ersten Lösungssystem nur sein kann $k_1 = 1$ und im zweiten Lösungssystem auch $k_{II} = 1$. Wir erhalten so zwei Fälle, in denen $J_m \neq 0$ ist. Der erste Fall, $k_1 = 1$, ergibt für J_m den Wert

$$\left.\begin{aligned} J_m &= i a_1 \int H(0,0)\, G(l,1)\, \{2 P_1^0 \bar{P}_1^0 + P_1^1 \bar{P}_1^1\}\, d\tau, \\ J_1 = J_m &= \frac{16\pi a_1 i}{3} \int r^2 H(0,0)\, G(l,1)\, dr. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Im zweiten Falle, $k_{II} = 1$, ist

$$J_{II} = -\frac{i a_1 4\pi}{3} \int \{3 K(0,0) F(l,-2) + H(0,0) G(l,-2)\}\, r^2\, dr.$$

Die zugehörigen N_m sind

$$\text{Für } k_1 = 1\text{:}\quad N_1 = 8\pi \int \{G(l,1)^2 - F(l,1)^2\}\, r\, dr,$$

$$\text{für } k_{II} = 1\text{:}\quad N_{II} = 4\pi \int \{G(l,-2)^2 - F(l,-2)^2\}\, r\, dr.$$

Es gehen also in den Ausdruck für α_m Integrale mit entarteten hypergeometrischen Funktionen ein, mit denen wir uns jetzt zu beschäftigen haben.

6. Die auftretenden Integrale lassen sich durch Γ-Funktionen ausdrücken, und zwar ist, wie man leicht sieht,

$$R = \int r^\beta e_1^{-\eta r} F(-n, g, 2\lambda r)\, dr = \frac{\Gamma(\beta+1)}{\eta^{\beta+1}} F\left(-n, \beta+1, g, \frac{2\lambda}{\eta}\right). \quad (16)$$

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

Mit Hilfe dieser Beziehung und der Gleichung

$$F(-l, 2\gamma+n+2, 2\gamma+3, 1) = \frac{(1-n)(2-n)\cdots(l-n)}{(2\gamma+3)(2\gamma+4)\cdots(2\gamma+l+2)}$$

erhält man dann

$$\left.\begin{aligned}&\int r^{2\gamma+1} e_1^{-2\lambda r} F^2(-l, 2\gamma+3, 2\lambda r)\, dr \\ &= \Gamma(2\gamma+2)\,\frac{l!}{(2\lambda)^{2\gamma+2}(2\gamma+3)(2\gamma+4)\cdots(2\gamma+l+2)}, \\ &\int r^{2\gamma+1} e_1^{-2\lambda r} F(-l, 2\gamma+3, 2\lambda r)\, F(-(l-1), 2\gamma+3, 2\lambda r)\, dr \\ &= \Gamma(2\gamma+2)\,\frac{l!}{(2\lambda)^{2\gamma+2}(2\gamma+3)(2\gamma+4)\cdots(2\gamma+l+2)}.\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Wir kehren zurück zu dem in J_1 auftretenden Integral

$$\int r^2 H(0,0)\, G(l,1)\, dr.$$

Unter Verwendung von (14) und (12) lautet dies

$$\left.\begin{aligned}&-\int r^{\gamma+1+\sqrt{1-\varepsilon^2}} e_1^{-\left(\lambda+\frac{1}{a}\right)r} \frac{\delta(1-\alpha^2)\varepsilon}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\Big[\Big((\gamma+l+1)(1-2\alpha^2) \\ &+ 2\left(1+\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\right)\Big) F(-l, 2\gamma+3, 2\lambda r) \\ &- lF(-(l-1), 2\gamma+3, 2\lambda r)\Big]\, dr \\ &= -\frac{\varepsilon\delta(1-\alpha^2)\,\Gamma\left(\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2\right)}{\left(1+\sqrt{1-\varepsilon^2}\right)\left(\lambda+\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2}}\Bigg\{\Big[(\gamma+l+1)(1-2\alpha^2) \\ &+ 2\left(1+\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\right)\Big] F\left(-l, \gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2, 2\gamma+3, \frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right) \\ &- lF\left(-(l-1), \gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2, 2\gamma+3, \frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\Bigg\},\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

wenn wir die Formel (16) benutzen.

Berechnen wir jetzt N_1, so handelt es sich da um

$$\int \{G(l,1)^2 - F(l,1)^2\}\, r\, dr,$$

das durch die Formeln (17) sich leicht berechnen läßt. Es schreibt sich nämlich, wenn wir außerdem noch die Abkürzung

$$D = (\gamma+l+1)(1-2\alpha^2) + 2\left(1+\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\right)$$

benutzen:

$$\frac{\Gamma(2\gamma+2)\, l!\, \delta^2(1-\alpha^2)}{(2\lambda)^{2\gamma+2}(2\gamma+3)(2\gamma+4)\cdots(2\gamma+l+2)}\{(D^2+l^2+2l(\gamma+1))(1-2\alpha^2)-2lD\}. \quad (19)$$

Wir erhalten so nach Formel (18) α_m für $k_1 = 1$, d. h. α_1:

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1 = -\frac{4\pi a_1 i}{3hA_1}\,&\frac{\varepsilon\Gamma\left(\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2\right)(2\lambda)^{2\gamma+2}(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+l+2)}{\left[\left(1+\sqrt{1-\varepsilon^2}\right)\left(\lambda+\frac{1}{a}\right)^{\gamma+2+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\Gamma(2\gamma+2)\,l!\right]\left[\left(D^2+l^2+2l(\gamma+1)\right)(1-2\alpha^2)-2lD\right]\delta}\\ \cdot&\left\{DF\left(-l,\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)-lF\left(-(l-1),\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\right\}.\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Wir wenden uns nun zu J_{II} und N_{II}, um dann α_m für $k_{II} = 1$, d. h. α_{II} zu berechnen. Zunächst

$$\int\{3K(0,0)F(l,-2)+H(0,0)G(l,-2)\}\,r^2\,dr.$$

Mit Hilfe von (14), (12) und (16) erhält man für dieses Integral

$$\left.\begin{aligned}-\frac{\Gamma\left(\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2\right)}{\left(\lambda+\frac{1}{a}\right)^{\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2}}&\left\{F\left(-l,\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)S\left[3\lambda+\delta(1-\alpha^2)\frac{\varepsilon}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right]\right.\\ -F&\left.\left(-(l-1),\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)l\left[\frac{\varepsilon\delta(1-\alpha^2)}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}-3\lambda\right]\right\}.\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Der in N_{II} auftretende Ausdruck $\int r\{G(l,-2)^2-F(l,-2)^2\}\,dr$ schreibt sich dann:

$$\frac{\Gamma(2\gamma_1+2)\,l!\,\delta^2(1-\alpha^2)}{(2\lambda)^{2\gamma_1+2}(2\gamma_1+3)(2\gamma_1+4)\cdots(2\gamma_1+l+2)}\{[S^2+l^2+l(2\gamma_1+2)](1-2\alpha^2)-2lS\},$$

wobei

$$S=(\gamma_1+l)(1-2\alpha^2)+2\left(\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}-\alpha^2\right).$$

In γ ist ferner in dem Ausdruck (10) $k = 1$, in γ_1 dagegen $k = -2$ gesetzt zu denken. Mit Hilfe der eben berechneten Integrale wird dann

$$\alpha_{11} = \frac{2\pi a_1 i}{3hA_{11}l!} \frac{\Gamma\left(\gamma_1 + \sqrt{1-\varepsilon^2} + 2\right)(2\lambda)^{2\gamma_1+2}(2\gamma_1+3)\cdots(2\gamma_1+l+2)}{\left[\left(\lambda+\frac{1}{a}\right)^{\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2}\Gamma(2\gamma_1+2)\,\delta^2(1-\alpha^2)\right]\left[\left(S^2+l^2+2l(\gamma_1+1)\right)(1-2\alpha^2)-2lS\right]},$$

$$\cdot\left\{F\left(-l, \gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2, 2\gamma_1+3, \frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)S\left[3\lambda+\frac{\varepsilon\delta(1-\alpha^2)}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right]\right.$$

$$\left.-F\left(-(l-1), \gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2, 2\gamma_1+3, \frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)l\left[\frac{\varepsilon\delta(1-\alpha^2)}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}-3\lambda\right]\right\}.$$

7. Das elektrische Moment des Atoms M berechnet sich aus der Formel

$$M = -e\int q\sum_\mu u_\mu \bar{u}_\mu\, d\tau, \quad (q = x, y, z).$$

Dabei sind die u_μ

$$u_{1,2} = \psi^k_{1,2}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}E_k t} - i\frac{eb}{2c}\left\{\sum_j \alpha_j^+ x^{j+}_{1,2}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k+h\nu)t}\right.$$

$$\left.+\sum_j \alpha_j^- x^{j-}_{1,2}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k-h\nu)t}\right\},$$

$$u_{3,4} = \psi^k_{3,4}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}Ekt} + \frac{eb}{2c}\left\{\sum_j \alpha_j^+ x^{j+}_{3,4}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k+h\nu)t}\right.$$

$$\left.+\sum_j \alpha_j^- x^{j-}_{3,4}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k-h\nu)t}\right\}.$$

Daraus ergibt sich

$$u_{1,2}\bar{u}_{1,2} = \psi^k_{1,2}\bar{\psi}^k_{1,2} - i\frac{eb}{2c}\left\{\sum_j \alpha_j^+ x^{j+}_{1,2}\bar{\psi}^k_{1,2}\, e_1^{-i\omega t} + \sum_j \alpha_j^- x^{j-}_{1,2}\bar{\psi}^k_{1,2}\, e_1^{i\omega t}\right\}$$

$$+ i\frac{eb}{2c}\left\{\sum_j \bar{\alpha}_j^+ \bar{x}^{j+}_{1,2}\psi^k_{1,2}\, e_1^{i\omega t} + \sum_j \bar{\alpha}_j^- \bar{x}^{j-}_{1,2}\psi^k_{1,2}\, e_1^{-i\omega t}\right\}.$$

Nun ist

$$\alpha_j \bar{\psi}^k_{1,2}\, x^{j\pm}_{1,2} = \bar{\alpha}_j \psi^k_{1,2}\bar{x}^{j\pm}_{1,2}.$$

Also

$$u_{1,2}\bar{u}_{1,2} = \psi^k_{1,2}\bar{\psi}^k_{1,2} + \frac{eb}{c}\sin\omega t\left\{\sum_j \alpha_j^- x^{j-}_{1,2}\bar{\psi}^k_{1,2} - \sum_j \alpha_j^+ x^{j+}_{1,2}\bar{\psi}^k_{1,2}\right\},$$

$$u_{3,4}\bar{u}_{3,4} = \psi^k_{3,4}\bar{\psi}^k_{3,4} + \frac{eb}{c}\sin\omega t\left\{\sum_j \beta_j^- x^{j-}_{3,4}\bar{\psi}^k_{3,4} - \sum_j \beta_j^+ x^{j+}_{3,4}\bar{\psi}^k_{3,4}\right\}.$$

Dabei ist $\beta_j = i\alpha_j$.

In diesen Ausdrücken sind die Glieder, die proportional b^2 gewesen wären, vernachlässigt.

Nennen wir noch $\alpha_j \bar{\psi}^k_{1,2} = \beta_j \overset{*}{\psi}{}^k_{1,2}$, so schreibt sich

$$\sum_\mu u_\mu \bar{u}_\mu = \sum_u \psi^k_\mu \bar{\psi}^k_\mu + \frac{eb}{c} \sin\omega t \Big\{ \sum_j \beta_j^- (x_1^{j-} \overset{*}{\psi}{}^k_1 + x_2^{j-} \overset{*}{\psi}{}^k_2 + x_3^{j-} \bar{\psi}^k_3 + x_4^{j-} \bar{\psi}^k_4) - \sum_j \beta_j^+ (x_1^{j+} \overset{*}{\psi}{}^k_1 + x_2^{j+} \overset{*}{\psi}{}^k_2 + x_3^{j+} \bar{\psi}^k_3 + x_4^{j+} \bar{\psi}^k_4) \Big\} .$$

Integrieren wir diesen Ausdruck, nachdem wir ihn mit einer Koordinate multipliziert haben, über das Grundgebiet, so werden die Integrale, die x oder y enthalten, verschwinden. Das kommt daher, daß die Kugelfunktionen, die in den ψ_μ auftreten, denselben oberen Index haben, wie die, die in den x_μ auftreten, soweit sie in unsere Rechnung eingehen. Wir bekommen auf diese Weise ein Moment in der z-Richtung, d. h. die Polarisation des ausgesandten Lichtes ist dieselbe, wie die des einfallenden. Unter Verwendung der Formel†:

$$\int P^u_k \bar{P}^u_{k-1} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{4\pi}{(2k-1)(2k+1)} (k+u)!\,(k-u)!$$

und der Abkürzung:

$$L = \int \{ x_1^j \overset{*}{\psi}{}^k_1 + x_2^j \overset{*}{\psi}{}^k_2 + x_3^j \bar{\psi}^k_3 + x_4^j \bar{\psi}^k_4 \} z \, d\tau$$

erhält man für

$$k_\mathrm{I} = 1 \quad L = L_{k_\mathrm{I}=1} = \frac{8\pi a_1}{3} \int \{ H(0,0) F(l,1) + K(0,0) G(l,1) \} r^3 \, dr, \tag{22}$$

für

$$k_\mathrm{II} = 1 \quad L = L_{k_\mathrm{II}=1} = \frac{4\pi a_1}{3} \int \{ H(0,0) F(l,-2) + K(0,0) G(l,-2) \} r^3 \, dr. \tag{23}$$

Das Moment schreibt sich mit diesen Abkürzungen:

$$M = -\frac{e^2 b}{c} \sin\omega t \Big\{ \sum_{l=0}^{\infty} [(\beta_l^- L_l^-)_{k_\mathrm{I}=1} + (\beta_l^- L_l^-)_{k_\mathrm{II}=1}] - \sum_{l=0}^{\infty} [(\beta_l^+ L_l^+)_{k_\mathrm{I}=1} + (\beta_l^+ L_l^+)_{k_\mathrm{II}=1}] \Big\} . \tag{24}$$

8. Die nähere Ausrechnung der L erfolgt mit Hilfe der Formel (16), wenn wir die in L vorkommenden Integrale betrachten. Verwenden

† Darwin, l. c. Formel (9. 1).

wir die Werte von $F(l,k)$ und $G(l,k)$ aus (12), von $H(0,0)$ und $K(0,0)$ aus (14), so ist

$$L_{k_1=1} = -\frac{8\pi a_1 \Gamma(\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3)}{3(\lambda+\frac{1}{a})^{\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3}}\Big\{DF\Big(-l,\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\Big)$$
$$\cdot\Big[1-\alpha^2+\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\Big]-lF\Big(-(l-1),\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\Big)$$
$$\cdot\Big[1-\alpha^2-\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\Big]\Big\}\delta,$$

$$L_{k_1=1} = -\frac{4\pi a_1 \Gamma(\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3)}{3\left(\lambda+\frac{1}{a}\right)^{\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3}}$$
$$\cdot\Big\{SF\Big(-l,\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\Big)\Big[1-\alpha^2+\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\Big]$$
$$-lF\Big(-(l-1),\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\Big)\Big[1-\alpha^2-\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\Big]\Big\}\delta$$

a_1 bestimmt sich aus der Bedingung: $\int\sum_\mu u_\mu \bar{u}_\mu\, d\tau = 1$, das führt zu $\int\sum_\mu \psi_\mu^k \bar{\psi}_\mu^k d\tau = 1$. Man erhält so:

$$a_1^2 = \frac{2^{2\sqrt{1-\varepsilon^2}}(1+\sqrt{1-\varepsilon^2})}{4\pi a^{2\sqrt{1-\varepsilon^2}+1}\Gamma(2\sqrt{1-\varepsilon^2}+1)}.$$

9. Die Dispersionsformel ergibt sich aus dem Moment M in folgender Weise. Der Brechungsquotient n steht in Beziehung zu M durch die Formel:

$$n^2-1 = \frac{4\pi N M}{\mathfrak{E}},$$

dabei ist N die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit.

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_x = \frac{b\omega}{c}\sin\omega t,$$

wenn man die Ausdehnung des Atoms gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes vernachlässigt.

Mit dem Werte von M aus (24) und den im vorigen Abschnitt berechneten Werten von L ergibt sich die Dispersionsformel für den Grundzustand des Wasserstoffatoms:

$$n^2-1=\frac{2e^2N}{\nu}\Bigg\{\Bigg[\sum_{l=0}^{\infty}\frac{8\pi\varepsilon 2^{2\sqrt{1-\varepsilon^2}}(2\lambda)^{2\gamma+2}(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+l+2)}{9hl!\,A_{\mathrm{I}}a^{2\sqrt{1-\varepsilon^2}+1}\left(\lambda+\frac{1}{a}\right)^{2\gamma+2\sqrt{1-\varepsilon^2}+5}}\,\frac{\Gamma(\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2)\,\Gamma(\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3)}{\Gamma(2\gamma+2)\,\Gamma(2\sqrt{1-\varepsilon^2}+1)}$$

$$\cdot\frac{DF\left(-l,\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)-lF\left(-(l-1),\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)}{(D^2+l^2+2l(\gamma+1))(1-2\alpha^2)-2lD}$$

$$\cdot\Bigg\{DF\left(-l,\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(1-\alpha^2+\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)$$

$$-lF\left(-(l-1),\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(1-\alpha^2-\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)\Bigg\}$$

$$-\sum_{l=0}^{\infty}\frac{2\pi 2^{2\sqrt{1-\varepsilon^2}}\left(1+\sqrt{1-\varepsilon^2}\right)(2\lambda)^{2\gamma_1+2}(2\gamma_1+3)\cdots(2\gamma_1+l+2)}{9hl!\,A_{\mathrm{II}}a^{2\sqrt{1-\varepsilon^2}+1}\left(\lambda+\frac{1}{a}\right)^{2\gamma_1+2\sqrt{1-\varepsilon^2}+5}(1-\alpha^2)}\,\frac{\Gamma(\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2)\,\Gamma(\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3)}{\Gamma(2\gamma_1+2)\,\Gamma(2\sqrt{1-\varepsilon^2}+1)}\Bigg\}\quad(25)$$

$$\cdot\frac{F\left(-l,\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)S\left(\frac{\varepsilon(1-\alpha^2)}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}+3\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\right)-lF\left(-(l-1),\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(\frac{\varepsilon(1-\alpha^2)}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}-3\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\right)}{(S^2+l^2+2l(\gamma_1+1))(1-2\alpha^2)-2lS}$$

$$\cdot\Bigg\{SF\left(-l,\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(1-\alpha^2+\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)-lF\left(-(l-1),\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(1-\alpha^2-\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)\Bigg\}\Bigg]_{-}$$

$$-\Big[\ \Big]_{+}\Bigg\}\cdot$$

Die zu der Gleichung (13) führende Überlegung bestimmte die noch verfügbaren Werte von δ, α und ε, die in dem Gleichungssystem (5) auftreten. Es war dort nötig, folgende Werte anzunehmen:

$$\delta = \frac{4\pi m c}{h}, \quad \alpha^2 = \frac{m c^2 - E_k \mp h\nu}{2 m c^2},$$

ε ist, wie in der übrigen Rechnung, die Feinstrukturkonstante. Das doppelte Vorzeichen in α^2 rechtfertigt die Schreibweise, die in der Dispersionsformel angewandt wird. Die dort auftretenden eckigen Klammern mit den Indizes + oder — beziehen sich auf das doppelte Vorzeichen in α^2, und zwar das obere Vorzeichen in α^2 auf den Index +, das untere Vorzeichen auf den Index —. In der mit — indizierten Klammer ist also $\alpha^2 = \frac{m c^2 - E_k + h\nu}{2 m c^2}$ zu setzen. Das Zeichen $[\,]_+$ bedeutet: Es ist in der Klammer derselbe Ausdruck zu denken wie in $[\,]_-$, nur hat α^2 den Wert

$$\alpha^2 = \frac{m c^2 - E_k - h\nu}{2 m c^2}.$$

Ferner bedeutet in der Formel (25):

$$D = (\gamma + l + 1)(1 - 2\alpha^2) + 2(1 + \varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}),$$
$$S = (\gamma_1 + l)(1 - 2\alpha^2) + 2(\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2} - \alpha^2).$$

γ hat den in (10) angegebenen Wert von γ für $k = 1$, γ_1 für $k = -2$,

$$A_{\mathrm{I}} = -\frac{2\lambda}{\delta}(\gamma + l + 1) + \varepsilon(1 - 2\alpha^2),$$
$$A_{\mathrm{II}} = -\frac{2\lambda}{\delta}(\gamma_1 + l + 1) + \varepsilon(1 - 2\alpha^2),$$
$$\lambda = \delta\alpha\sqrt{1-\alpha^2},$$

$E_k = m c^2 \sqrt{1-\varepsilon^2}$ ist die Energie des Wasserstoffs im Grundzustand.

Damit α reell bleibt, müssen wir uns beschränken auf Werte von ν, die der Ungleichung genügen: $h\nu \leqq m c^2 (1 - \sqrt{1-\varepsilon^2})$. Die Frequenz des einfallenden Lichtes muß also kleiner sein als die Ionisationsfrequenz des Atoms.

10. Wir untersuchen die Formel (25) für den Fall, daß $\varepsilon = 0$ ist; wir gehen also zu der unrelativistischen Formel zurück und erwarten, die Formel von Podolsky* zu erhalten. Es ist dann $\gamma = 1$, $\gamma_1 = 0$, da $\alpha^2 = \frac{\varepsilon^2}{4}\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4} \mp \frac{2h\nu}{\varepsilon^2 m c^2}\right)$, wenn man die Wurzel nach ε^2 entwickelt. Bedenkt man, daß $\frac{\varepsilon^2 m c^2}{2h} = \nu_1$ die Ionisationsfrequenz des Atoms ist und

* Podolsky, l. c.

gar nicht von c mehr abhängt, so kann man mit der Abkürzung $\beta = \frac{\nu}{\nu_1}$ auch schreiben: $\alpha^2 = \frac{\varepsilon^2}{4}\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4} \mp \beta\right)$. Dann erhält man für λ den Wert

$$\lambda = \frac{2\pi m c \varepsilon}{h}\left(1 - \frac{\varepsilon^2(\beta^2 \mp 2\beta)}{8(1 \mp \beta)}\right)\sqrt{1 \mp \beta}.$$

Da $\frac{2\pi m c \varepsilon}{h} = \frac{1}{a}$ der reziproke erste Wasserstoffradius ist, erhält man für $\varepsilon = 0$ $\lambda = \frac{1}{a}\sqrt{1 \mp \beta}$ und damit

$$\frac{2\lambda}{\lambda + \frac{1}{a}} = \frac{2\sqrt{1 \mp \beta}}{1 + \sqrt{1 \mp \beta}} = 1 - \frac{1 - \sqrt{1 \mp \beta}}{1 + \sqrt{1 \mp \beta}}.$$

Wir verwenden noch die Abkürzung $q_{1,2} = \sqrt{1 \mp \beta}$. Ferner ergibt sich ε/A_1 für $\varepsilon = 0$ zu $\frac{1}{1 - (l+2)\,q_{1,2}}$.

Unter Benutzung der Formeln:

$$F(-l, b, b, 1 - x) = x^l$$

und

$$F(-l, b, b+1, 1-x) = \frac{l!}{(b+1)(b+2)\cdots(b+l)}\left\{1 + \sum_{\nu=1}^{l} \frac{b(b+1)\cdots(b+\nu-1)}{\nu!}\,x^\nu\right\}$$

erhält man

$$(\beta_l L_l)_{\mathrm{I}} = \frac{(16)^2\pi a^2 (l+1)(l+2)(l+3)}{9h(1+q_{1,2})^9\left(1-(l+2)\,q_{1,2}\right)} q_{1,2}^4 \left(\frac{1-q_{1,2}}{1+q_{1,2}}\right)^{2l-1}[4-(2l+4)\,q_{1,2}].$$

$(\beta_l L_l)_{\mathrm{II}}$ verschwindet für $l = 0$, was von dem Verschwinden der Eigenfunktionen für $l = 0$ herrührt. Wir dürfen daher l durch $l+1$ ersetzen, wenn wir wieder von $l = 0$ an summieren. Benutzt man die Formel

$$F(-l, c+1, c, 1-x) = \frac{1}{c}\left(x^l(c+l) - l\,x^{l-1}\right),$$

so erhält man schließlich

$$(\beta_l L_l)_{\mathrm{II}} = \frac{(16)^2\pi a^2 (l+1)(l+2)(l+3)}{9h(1+q_{1,2})^{10}\left(1-(l+2)q_{1,2}\right)} q_{1,2}^4 \left(\frac{1-q_{1,2}}{1+q_{1,2}}\right)^{2l-1}[(l+2)\,q_{1,2} - 2],$$

was mit $(\beta_l L_l)_{\mathrm{I}}$ nach kurzer Reduktion zur unrelativistischen Dispersionsformel führt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{n^2-1}{} &= \frac{16h^6 N}{3\pi^5 e^6 m^3 \beta^6}\Big\{(1-\beta)^2 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)(l+3)}{(l+2)\,q_1 - 1}(2-(l+2)\,q_1)\left(\frac{1-q_1}{1+q_1}\right)^{2l+4} \\ &\quad + (1+\beta)^2 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)(l+3)}{(l+2)\,q_2 - 1}(2-(l+2)\,q_2)\left(\frac{1-q_2}{1+q_2}\right)^{2l+4}\Big\}, \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

die genau die von Podolsky gefundene Dispersionsformel ist. Unsere Formel geht also für $\varepsilon = 0$ Glied für Glied in die Podolskysche Formel über.

Die obige Rechnung setzt voraus, daß man die beiden auftretenden Grenzübergänge, nämlich $\lim_{\iota \to 0}$ und $\lim_{P \to \infty} \sum_{l=0}^{P}$, miteinander vertauschen darf. Das ist dann möglich, wenn die gleichmäßige Konvergenz in bezug auf ε gesichert ist. Der Beweis der gleichmäßigen Konvergenz läßt sich durchführen.

11. Wie in einer Arbeit von Reiche* gezeigt worden ist, ist in der Nähe einer Absorptionsfrequenz des Atoms nur *ein* Glied in der Podolskyschen Formel wesentlich. Das liegt daran, daß in diesem Falle der Nenner dieses Gliedes klein wird. Vergleicht man die Podolskysche Formel mit unserer, so sieht man, daß der Nenner dadurch klein wird, daß die Eigenwerte unseres Funktionssystems klein werden; und zwar erkennt man leicht aus unseren Formeln (8) und (9), daß A verschwindet, wenn

$$1 - 2\alpha^2 = \frac{\sqrt{(k+1)^2 - \varepsilon^2} + l}{\sqrt{\varepsilon^2 + (\sqrt{(k+1)^2 - \varepsilon^2} + l)^2}}.$$

Es ist nämlich $A = 0$ für $(\gamma + 1)^2 = (k+1)^2 - \varepsilon^2$ und

$$\gamma + 1 = \frac{\varepsilon(1 - 2\alpha^2)}{2\alpha\sqrt{1 - \alpha^2}} - l.$$

Also

$$1 - 2\alpha^2 = (\sqrt{(k+1)^2 - \varepsilon^2} + l)\,\frac{2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}}{\varepsilon}$$

oder für

$$1 - 2\alpha^2 = x, \quad x = (\sqrt{(k+1)^2 - \varepsilon^2} + l)\,\frac{\sqrt{1-x^2}}{\varepsilon}.$$

Daraus folgt

$$x = 1 - 2\alpha^2 = \frac{\sqrt{(k+1)^2 - \varepsilon^2} + l}{\sqrt{\varepsilon^2 + (\sqrt{(k+1)^2 - \varepsilon^2} + l)^2}}.$$

Da aber

$$\alpha^2 = \frac{mc^2(1 - \sqrt{1 - \varepsilon^2}) \mp h\nu}{2mc^2},$$

so ist

$$\mp \nu = \frac{mc^2}{h}\,(\sqrt{1 - \varepsilon^2} - (1 - 2\alpha^2)).$$

---

* F. Reiche, ZS. f. Phys. **53**, 168, 1929.

Die Absorptionsfrequenzen sind aber

$$\nu_A = -\frac{mc^3}{h}\left(\sqrt{1-\varepsilon^2} - \frac{\sqrt{(k+1)^2-\varepsilon^2}+l}{\sqrt{\varepsilon^2+(\sqrt{(k+1)^2-\varepsilon^2}+l)^2}}\right), \quad k=0,1.$$

Es gilt also, wenn man $\nu = \nu_A$ setzt, für das obere Vorzeichen in α^2

$$1-2\alpha^2 = \frac{\sqrt{(k+1)^2-\varepsilon^2}+l}{\sqrt{\varepsilon^2+(\sqrt{(k+1)^2-\varepsilon^2}+l)^2}},$$

d. h. für die Stelle der Absorptionslinien verschwindet in je einem Gliede der Nenner unserer Dispersionsformel, oder in der Nähe der Absorptionslinien ist nur ein Glied unserer Formel wesentlich.

Die Ladenburgsche Form der Dispersionsformel zeigt, daß in der Nähe einer Absorptionslinie ν_A gilt:

$$n^2-1 \sim \frac{Ne^2}{\pi m}\frac{f(l,k\to 0,0)}{\nu_A^2-\nu^2}.$$

Durch Entwicklung von A/ε und $\nu_A^2-\nu^2$ nach ε^2 erhält man für $\nu \sim \nu_A$:

$$\frac{\nu A}{\varepsilon} = \frac{(l+k+1)^2}{4\nu_1}(\nu^2-\nu_A^2), \text{ wobei } \nu_1 = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \text{ und } k=0,1.$$

Die Dispersionsstärken $f(l,k\to 0,0)$ ergeben sich dann nach (25) zu:

für $k=1$

$$f(l,1\to 0,0)$$

$$= \frac{2^{9-\frac{3}{2}\varepsilon^2}\left(1-\frac{\varepsilon^2}{8(l+2)^2}\right)^{4-\frac{\varepsilon^2}{2}}(l+2)^{3-\varepsilon^2}(2\gamma+3)\cdots(2\gamma+l+2)}{9\,l!\left(l+3-\frac{\varepsilon^2}{8(l+2)^2}\right)^{9-\frac{3}{2}\varepsilon^2}[(D^2+l^2+2l(\gamma+1))(1-2\alpha^2)-2lD]}$$

$$\cdot\frac{\Gamma(\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2)\,\Gamma(\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3)}{\Gamma(2\gamma+2)\,\Gamma(2\sqrt{1-\varepsilon^2}+1)}\left[DF\left(-l,\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\right.$$

$$\left.-lF\left(-(l-1),\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\right]$$

$$\cdot\left[DF\left(-l,\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(1-\alpha^2+\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)\right.$$

$$\left.-lF\left(-(l-1),\gamma+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(1-\alpha^2-\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)\right],$$

für $k = 0$

$$f(l, 0 \to 0, 0)$$

$$= \frac{2^{5-2\varepsilon^2}(1+\sqrt{1-\varepsilon^2})(l+1)^{3-\varepsilon^2}\left(1-\frac{\varepsilon^2}{8(l+1)^2}\right)^{2-\varepsilon^2}(2\gamma_1+3)\cdots(2\gamma_1+l+2)}{9\,l!\left(l+2-\frac{\varepsilon^2}{8(l+1)^2}\right)^{7-2\varepsilon^2}(1-\alpha^2)[(S^2+l^2+2l(\gamma_1+1))(1-2\alpha^2)-2lS]}$$

$$\cdot\frac{\Gamma(\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2)\,\Gamma(\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3)}{\Gamma(2\gamma_1+2)\,\Gamma(2\sqrt{1-\varepsilon^2}+1)}$$

$$\cdot\left[F\left(-l,\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)S\left(\frac{1-\alpha^2}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}+\frac{3\alpha}{\varepsilon}\sqrt{1-\alpha^2}\right)\right.$$

$$\left.-lF\left(-(l-1),\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+2,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(\frac{1-\alpha^2}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}-\frac{3\alpha}{\varepsilon}\sqrt{1-\alpha^2}\right)\right]$$

$$\cdot\left[SF\left(-l,\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(1-\alpha^2+\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)\right.$$

$$\left.-lF\left(-(l-1),\gamma_1+\sqrt{1-\varepsilon^2}+3,2\gamma_1+3,\frac{2\lambda}{\lambda+\frac{1}{a}}\right)\left(1-\alpha^2-\frac{\alpha\varepsilon\sqrt{1-\alpha^2}}{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right)\right].$$

Dabei ist

$$\gamma = 1-\frac{\varepsilon^2}{4},\quad \gamma_1 = -\frac{\varepsilon^2}{2},\quad \alpha = \frac{\varepsilon}{2(l+k+1)},$$

$$\lambda = \frac{1}{a(l+k+1)}\left(1-\frac{\varepsilon^2}{8(l+k+1)^2}\right),$$

$$D = (\gamma+l+1)(1-2\alpha^2)+2(1+\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}),$$

$$S = (\gamma_1+l)(1-2\alpha^2)+2(\varepsilon\alpha\sqrt{1-\alpha^2}-\alpha^2).$$

In nullter Näherung gilt: $f(l, 1 \to 0, 0) = \frac{2}{3} f(n \to 1)$ und $f(l+1, 0 \to 0, 0) = \frac{1}{3} f(n \to 1)$, also $f(l, 1 \to 0, 0) + f(l+1, 0 \to 0, 0) = f(n \to 1)$, $f(l, 1 \to 0, 0) : f(l+1, 0 \to 0, 0) = 2:1$ (Gewichtsverhältnis). n ist die Hauptquantenzahl.

II. Magnetorotation.

1. Vor kurzem ist in einer Notiz von Minkowski* eine Formel für die Drehung der Polarisationsebene beim Durchgang von Lichtwellen in Richtung eines äußeren angelegten Magnetfeldes durch ein Medium

* R Minkowski, Naturwiss. **17**, 567, 1929.

angegeben worden. Uns interessiert die Frage, wie aus der Theorie des Elektrons von Dirac* diese Formel zu gewinnen ist.

Wir denken uns das Atom unter der Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes, das in der z-Richtung angelegt sei. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen sind von Darwin** angegeben. Um zu der Minkowskischen Formel zu gelangen, müssen wir die durch das Magnetfeld verursachten Aufspaltungen als klein gegen die Dublettaufspaltung annehmen. Aus dem bei Darwin auf S. 679 angegebenen Gleichungssystem findet man, indem man die Determinante bildet und gleich 0 setzt, die Energieniveaus

$$W = \tfrac{1}{2}\left(W_p + W_q + \omega\,(2u+1)\right)$$
$$\pm \sqrt{\frac{W_p^2}{4} + \frac{W_q^2}{4} - \frac{1}{2} W_p W_q + W_p \frac{\omega}{2} \frac{u+\frac{1}{2}}{k+\frac{1}{2}} - W_q \frac{\omega}{2} \frac{u+\frac{1}{2}}{k+\frac{1}{2}} - \omega^2 (u^2+u)}.$$

Das geht für den Fall, daß

$$\omega = \frac{ehH}{4\pi mc} \ll W_p - W_q,$$

über in

$$W = \tfrac{1}{2}\left(W_p + W_q + \omega\,(2u+1)\right) \pm \tfrac{1}{2}\left(W_p - W_q + \frac{\omega\,(u+\frac{1}{2})}{k+\frac{1}{2}}\right).$$

Man erhält also für Lösungen des ersten Lösungssystems

$$W = W_p + \omega\left(u+\frac{1}{2}\right)\frac{k+1}{k+\frac{1}{2}}, \quad b = 0;$$

für Lösungen des zweiten Lösungssystems

$$W = W_q + \omega\left(u+\frac{1}{2}\right)\frac{k}{k+\frac{1}{2}}, \quad a = 0.$$

Die Eigenfunktionen sind also die ungestörten Funktionen des Einelektronenproblems.

Die Eigenwerte ändern sich, indem die Zusatzenergie $\omega\,(u+\frac{1}{2})\,g$ hinzukommt; dabei ist $\omega = e\dfrac{Hh}{4\pi mc}$, g der Landésche Aufspaltungsfaktor, H die magnetische Feldstärke, h die Plancksche Konstante.

Die einfallende Lichtwelle, die eben und linear polarisiert sein soll, spalten wir auf in eine rechts- und linkszirkular polarisierte Welle. Wir beschreiben sie durch das Vektorpotential

$$\mathfrak{A}_x = -a \sin 2\pi\nu\left(t - \frac{z}{c}\right), \quad \mathfrak{A}_y = \mp a \cos \cdot 2\pi\nu\left(t - \frac{z}{c}\right), \quad \mathfrak{A}_z = 0.$$

* Dirac, l. c.
** Darwin, l. c. § 10.

a muß als so klein angenommen werden, daß die folgende Störungsrechnung durchgeführt werden kann.

Das doppelte Vorzeichen in $\mathfrak{A}_y$ deutet auf die beiden entgegengesetzt zirkular polarisierten Lichtwellen hin. Die Dirac-Darwinschen Gleichungen schreiben sich nun:

$$\left.\begin{aligned}
&-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial u_1}{\partial t}+\left(\frac{e^2}{cr}+mc\right)u_1+\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)u_4\\
&\quad+\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u_3}{\partial z}-\frac{eH}{2c}(y+ix)u_4=\mp i\frac{ea}{c}e_1^{\pm i2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}u_4,\\
&-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial u_2}{\partial t}+\left(\frac{e^2}{cr}+mc\right)u_2+\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)u_3\\
&\quad-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u_4}{\partial z}-\frac{eH}{2c}(y-ix)u_3=\pm i\frac{ea}{c}e_1^{\mp i2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}u_3,\\
&-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial u_3}{\partial t}+\left(\frac{e^2}{cr}-mc\right)u_3+\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)u_2\\
&\quad+\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u_1}{\partial z}-\frac{eH}{2c}(y+ix)u_2=\mp i\frac{ea}{c}e_1^{\pm i2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}u_3,\\
&-\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial u_4}{\partial t}+\left(\frac{e^2}{cr}-mc\right)u_4+\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)u_1\\
&\quad-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u_2}{\partial z}-\frac{eH}{2c}(y-ix)u_1=\pm i\frac{ea}{c}e_1^{\mp i2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}u_1.
\end{aligned}\right\}\quad(1)$$

Wir machen den Ansatz

$$u_\mu=u_\mu^j+\lambda w_\mu,\qquad \lambda=i\frac{ea}{c},\qquad w_\mu=\sum_m \alpha_m u_\mu^m,$$

indem u_μ^j die obigen Gleichungen erfüllen, wenn a verschwindet. Sie sind also die oben besprochenen Eigenfunktionen des Atoms, das durch ein äußeres Magnetfeld H von der angegebenen Stärke gestört ist. Die α_m müssen als zeitabhängig angenommen werden. Es schreiben sich dann unsere Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
-\frac{h}{2\pi i c}\sum_m\frac{d\alpha_m}{dt}u_1^m&=\mp e_1^{\pm i2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}u_4^j,\\
-\frac{h}{2\pi i c}\sum_m\frac{d\alpha_m}{dt}u_2^m&=\pm e_1^{\mp i2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}u_3^j,\\
-\frac{h}{2\pi i c}\sum_m\frac{d\alpha_m}{dt}u_3^m&=\mp e_1^{\pm i2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}u_2^j,\\
-\frac{h}{2\pi i c}\sum_m\frac{d\alpha_m}{dt}u_4^m&=\pm e_1^{\mp i2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}u_1^j.
\end{aligned}\right\}\quad(2)$$

Wir haben also die Annahme gemacht, das Atom befinde sich in einem Zustand, der durch die Eigenfunktionen u_μ^j, $\mu = 1, 2, 3, 4$ charakterisiert ist; ferner, daß die Glieder, die a^2 enthalten, für die erste Näherung keine Rolle spielen. Unter Benutzung der Orthogonalitätsbeziehung, die zwischen den u_μ^j besteht, und der Normierungsbedingung erhalten wir

$$-\frac{h}{2\pi i c}\frac{d\alpha_m}{dt} = \mp\int e_1^{\pm i 2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}(u_4^j\bar{u}_1^m + u_3^j\bar{u}_2^m)\,d\tau$$
$$\pm\int e_1^{\mp i 2\pi\nu\left(t-\frac{z}{c}\right)}(u_3^j\bar{u}_4^m + u_1^j\bar{u}_3^m)\,d\tau.$$

Macht man wieder die Annahme, daß die Ausdehnung des Atoms zu vernachlässigen sei gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes, so verschwinden die Exponenten, soweit sie von der Koordinate abhängen, in den e-Funktionen. Unsere Gleichung geht dann über

$$-\frac{h}{2\pi i c}\frac{d\alpha_m}{dt} = \mp\int (u_4^j\bar{u}_1^m + u_3^j\bar{u}_2^m + u_2^j\bar{u}_3^m + u_1^j\bar{u}_4^m$$
$$+ u_4^j\bar{u}_1^m - u_3^j\bar{u}_2^m + u_2^j\bar{u}_3^m - u_1^j\bar{u}_4^m)\frac{d\tau}{2}e_1^{\pm 2\pi i\nu t}$$
$$\pm\int(u_4^j\bar{u}_1^m + u_3^j\bar{u}_2^m + u_2^j\bar{u}_3^m + u_1^j\bar{u}_4^m - u_4^j\bar{u}_1^m + u_3^j\bar{u}_2^m$$
$$- u_2^j\bar{u}_3^m + u_1^j\bar{u}_4^m)\frac{d\tau}{2}e_1^{\mp 2\pi i\nu t}.$$

Mit Hilfe einer partiellen Integration kann man die Integrale umformen, wenn man bedenkt, daß die Integranden bis auf den Faktor ce die Stromkomponenten darstellen — für das erste kann man schreiben $\frac{1}{2ce}\int(s_x + is_y)_{mj}\,d\tau$, für das zweite $\frac{1}{2ce}\int(s_x - is_y)_{mj}\,d\tau$, wenn $s_{x_{mj}}$ und $s_{y_{mj}}$ die x- und y-Komponenten des elektrischen Stromes für den Übergang $j \to m$ sind —:

$$-\frac{h}{2\pi i c}\frac{d\alpha_m}{dt} = \pm\frac{1}{2ce}e_1^{\pm 2\pi i\nu t}\,2\pi i\nu_{jm}\int(x + iy)\,\varrho_{mj}\,d\tau$$
$$\mp\frac{1}{2ce}e_1^{\mp 2\pi i\nu t}\,2\pi i\nu_{jm}\int(x - iy)\,\varrho_{mj}\,d\tau,$$

$$\varrho_{mj} = -e(u_1^j\bar{u}_1^m + u_2^j\bar{u}_2^m + u_3^j\bar{u}_3^m + u_4^j\bar{u}_4^m), \qquad \nu_{jm} = \frac{E_j - E_m}{h}.$$

Es ist

$$u_\mu^j = \psi_\mu^j e^{-\frac{2\pi i}{h}E_j t}, \quad u_\mu^m = \psi_\mu^m e^{-\frac{2\pi i}{h}E_m t};$$

schreiben wir noch die Abkürzung $q_{mj} = -e\int q \sum_{\mu} \psi_{\mu}^{j}\, \overline{\psi}_{\mu}^{m}\, d\tau$, so erhalten wir

$$-\frac{h}{2\pi i c}\,\frac{d\alpha_m}{dt} = \pm\frac{\pi i v_{jm}}{ce}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_j - E_m \mp h\nu)t}\,(x+iy)_{mj}$$
$$\mp\frac{\pi i v_{jm}}{ce}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_j - E_m \pm h\nu)t}\,(x-iy)_{mj}.$$

Die Integration dieser Gleichung liefert

$$\frac{\alpha_m}{c} = \pm\frac{\pi i v_{jm}}{ce\,(E_j - E_m \mp h\nu)}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_j - E_m \mp h\nu)t}\,(x+iy)_{mj}$$
$$\mp\frac{\pi i v_{jm}}{ce\,(E_j - E_m \pm h\nu)}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_j - E_m \pm h\nu)t}\,(x-iy)_{mj},$$

was man auch in folgender Weise schreiben kann:

$$\left.\begin{aligned}\alpha_m = -\frac{\pi i v_{jm}}{e}\Big\{ &\frac{e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_j - E_m + h\nu)t}}{E_j - E_m + h\nu}\,(x \mp iy)_{mj}\\ &-\frac{e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_j - E_m - h\nu)t}}{E_j - E_m - h\nu}\,(x \pm iy)_{mj}\Big\}.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die Eigenfunktionen unseres Problems lauten also, wenn die Einwirkung des Kontinuums nicht beachtet wird:

$$\left.\begin{aligned}u_\mu = u_\mu^j + \pi\frac{ae}{ec}\sum_m v_{jm}\Bigg(&\frac{(x \mp iy)_{mj}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_j - E_m + h\nu)t}}{E_j - E_m + h\nu}\\ &-\frac{(x \pm iy)_{mj}\, e_1^{-\frac{2\pi i}{h}(E_j - E_m - h\nu)t}}{E_j - E_m - h\nu}\Bigg)u_\mu^m.\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

2. Das elektrische Moment berechnet sich aus den obigen Eigenfunktionen:

$$M_q = -e\int q \sum_{\mu} u_\mu\, \bar{u}_\mu\, d\tau,$$

vernachlässigen wir alle Glieder, die proportional a^2 sind, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned}M_q = &-\int q e \sum_{\mu} \psi_\mu^j\, \overline{\psi}_\mu^j\, d\tau\\ &+\pi\frac{a}{c}\sum_m v_{jm}\left[\frac{(x \mp iy)_{mj}\, q_{jm}\, e_1^{-2\pi i\nu t}}{E_j - E_m + h\nu} - \frac{(x \pm iy)_{mj}\, q_{jm}\, e_1^{2\pi i\nu t}}{E_j - E_m - h\nu}\right]\\ &+\pi\frac{a}{c}\sum_m v_{jm}\left[\frac{(x \pm iy)_{jm}\, q_{mj}\, e_1^{2\pi i\nu t}}{E_j - E_m + h\nu} - \frac{(x \mp iy)_{jm}\, q_{mj}\, e_1^{-2\pi i\nu t}}{E_j - E_m - h\nu}\right].\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Da die x_{jm} und y_{jm} die Elemente der Koordinatenmatrix sind und als solche die Vertauschungsrelation befolgen, so kann man (5) noch vereinfachen. Unter Weglassung des ersten hier belanglosen Gliedes folgt

$$M_q = \pi \frac{a}{c} \sum_m \nu_{jm} \left\{ \left[\frac{(x \mp i y)_{mj} q_{jm}}{E_j - E_m + h\nu} - \frac{(x \mp i y)_{jm} q_{mj}}{E_j - E_m - h\nu} \right] e^{-2\pi i \nu t} \right.$$
$$\left. + \left[\frac{(x \pm i y)_{jm} q_{mj}}{E_j - E_m + h\nu} - \frac{(x \pm i y)_{mj} q_{jm}}{E_j - E_m - h\nu} \right] e^{2\pi i \nu t} \right\}$$
$$= \pi \frac{a}{hc} \sum_m \nu_{jm} \left\{ \left[\frac{(x \mp i y)_{mj} q_{jm}}{\nu_{jm} + \nu} - \frac{q_{mj} (x \mp i y)_{jm}}{\nu_{jm} - \nu} \right] e^{-2\pi i \nu t} \right.$$
$$\left. + \left[\frac{(x \pm i y)_{jm} q_{mj}}{\nu_{jm} + \nu} - \frac{q_{jm} (x \pm i y)_{mj}}{\nu_{jm} - \nu} \right] e^{2\pi i \nu t} \right\}.$$

Die Vertauschungsrelationen verlangen

$$\sum_m \{ - x_{jm} q_{mj} + q_{jm} x_{mj} \} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_m \{ y_{jm} q_{mj} - q_{jm} y_{mj} \} = 0$$

oder die zweite mit $\pm i$ multipliziert und zur ersten addiert:

$$\sum_m \{ - (x \mp i y)_{jm} q_{mj} + q_{jm} (x \mp i y)_{mj} \} = 0.$$

Die Benutzung dieser Beziehung ergibt

$$M_q = \pi \frac{a}{hc} \sum_m \left\{ \left[(x \mp i y)_{mj} q_{jm} \left(\frac{\nu_{jm}}{\nu_{jm} + \nu} - 1 \right) \right.\right.$$
$$\left. - (x \mp i y)_{jm} q_{mj} \left(\frac{\nu_{jm}}{\nu_{jm} - \nu} - 1 \right) \right] e^{-2\pi i \nu t}$$
$$+ \left[(x \pm i y)_{jm} q_{mj} \left(\frac{\nu_{jm}}{\nu_{jm} + \nu} - 1 \right) \right.$$
$$\left.\left. - (x \pm i y)_{mj} q_{jm} \left(\frac{\nu_{jm}}{\nu_{jm} - \nu} - 1 \right) \right] e^{2\pi i \nu t} \right\}$$
$$= - \pi \frac{a \nu}{hc} \left\{ \sum_m \left[\frac{(x \mp i y)_{mj} q_{jm}}{\nu_{jm} + \nu} + \frac{(x \mp i y)_{jm} q_{mj}}{\nu_{jm} - \nu} \right] e_1^{-2\pi i \nu t} \right.$$
$$\left. + \sum_m \left[\frac{(x \pm i y)_{jm} q_{mj}}{\nu_{jm} + \nu} + \frac{(x \pm i y)_{mj} q_{jm}}{\nu_{jm} - \nu} \right] e_1^{2\pi i \nu t} \right\}.$$

Die in (4) auftretenden Funktionen u_μ^m sind so beschaffen, daß der obere Index der in ihnen auftretenden Kugelfunktionen sich von dem der in u_μ^j auftretenden um ± 1 unterscheidet. Das rührt daher, daß durch das äußere Magnetfeld vollständige Aufspaltung bezüglich der Quantenzahl u herrscht. Infolgedessen verschwinden die $(x \pm i y)_{jm}$, wenn in den darin auftretenden Funktionen u_μ^j und u_μ^m der obere Index der Kugel-

funktionen in beiden Funktionen gleich ist oder sich nicht um ± 1 unterscheidet. Daher muß M_x verschwinden.

$$M_x = -\pi \frac{a\nu}{hc}\left\{\sum_m\left[\frac{(x \mp iy)_{mj}\, x_{jm}}{\nu_{jm}+\nu} + \frac{(x \mp iy)_{jm}\, x_{mj}}{\nu_{jm}-\nu}\right] e_1^{-2\pi i\nu t} + \sum_m\left[\frac{(x \pm iy)_{jm}\, x_{mj}}{\nu_{jm}+\nu} + \frac{(x \pm iy)_{mj}\, x_{jm}}{\nu_{jm}-\nu}\right] e_1^{2\pi i\nu t}\right\}.$$

Da $(x \pm iy)_{jm} = (x \mp iy)_{mj}$ und $x_{jm} = x_{mj}$, so können wir obiges schreiben:

$$\left.\begin{aligned} M_x &= -\frac{2\pi a\nu}{hc}\sum_m\left[\frac{(x \pm iy)_{mj}}{\nu_{jm}-\nu} + \frac{(x \mp iy)_{mj}}{\nu_{jm}+\nu}\right] x_{jm}\cos 2\pi\nu t, \\ M_y &= -\frac{\pi a\nu}{hc}\left\{\sum_m\left[\frac{(x \mp iy)_{mj}\, y_{jm}}{\nu_{jm}+\nu} + \frac{(x \mp iy)_{jm}\, y_{mj}}{\nu_{jm}-\nu}\right] e_1^{-2\pi i\nu t} + \sum_m\left[\frac{(x \pm iy)_{jm}\, y_{mj}}{\nu_{jm}+\nu} + \frac{(x \pm iy)_{mj}\, y_{jm}}{\nu_{jm}-\nu}\right] e_1^{2\pi i\nu t}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Es ist nun $y_{jm} = -y_{mj}$, daher

$$M_y = \frac{\pi a\nu}{hc}\sum_m\left[\frac{(x \pm iy)_{mj}}{\nu_{jm}-\nu} - \frac{(x \pm iy)_{jm}}{\nu_{jm}+\nu}\right] y_{mj}\, 2i\sin 2\pi\nu t. \quad (7)$$

Wir formen diese Ausdrücke um. Es ist nämlich für Übergänge, bei denen $u \to u+1$ übergeht, $x_{jm} = iy_{mj}$, für Übergänge $u \to u-1$ ist $x_{jm} = -iy_{mj}$.

Schreiben wir jetzt getrennt die Ausdrücke, die von der rechtszirkular und die von der linkszirkular polarisierten Lichtwelle herrühren, so ist

$$\left.\begin{aligned} M_x^{(r)} &= -\frac{2\mathfrak{E}_x^{(r)}}{h}\left\{\sum_m\left[\frac{x_{jm}^2}{\nu_{jm}-\nu}\right]_{u\to u+1} + \sum_m\left[\frac{x_{jm}^2}{\nu_{jm}+\nu}\right]_{u\to u-1}\right\}, \\ M_x^{(l)} &= -\frac{2\mathfrak{E}_x^{(l)}}{h}\left\{\sum_m\left[\frac{x_{jm}^2}{\nu_{jm}+\nu}\right]_{u\to u+1} + \sum_m\left[\frac{x_{jm}^2}{\nu_{jm}-\nu}\right]_{u\to u-1}\right\}, \\ M_y^{(r)} &= -\frac{2\mathfrak{E}_y^{(r)}}{h}\left\{\sum_m\left[\frac{x_{jm}^2}{\nu_{jm}-\nu}\right]_{u\to u+1} + \sum_m\left[\frac{x_{jm}^2}{\nu_{jm}+\nu}\right]_{u\to u-1}\right\}, \\ M_y^{(l)} &= -\frac{2\mathfrak{E}_y^{(l)}}{h}\left\{\sum_m\left[\frac{x_{jm}^2}{\nu_{jm}+\nu}\right]_{u\to u+1} + \sum_m\left[\frac{x_{jm}^2}{\nu_{jm}-\nu}\right]_{u\to u-1}\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Man nimmt nun eine kanonische Verteilung der N Atome über die $2k+2$ bzw. $2k$ verschiedenen Unterniveaus des durch E_j charakterisierten Zustandes an. Es wird dann ein Mittelwert des elektrischen Moments nach dieser Verteilung berechnet. Nennen wir jetzt die zu den einzelnen Unterniveaus gehörenden Energien in E_{uj} bzw. E_{um} um und bringen wir, um die Abhängigkeit von dem Unterniveau deutlicher zu kennzeichnen,

einen Index u an den auftretenden Größen an, so ergibt sich für die Mittelwerte der elektrischen Momente $\bar{M}^{(r)}$ und $\bar{M}^{(l)}$, wenn wir für $\bar{M}$ ansetzen:

$$\bar{M} = \frac{\sum_{u_j} |M| e_1^{\frac{-E_{uj}}{k_1 T}}}{\sum_{u_j} e_1^{\frac{-E_{uj}}{k_1 T}}}.$$

Darin ist k_1 die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur. Kürzen wir noch ab

$$S = \sum_{u_j} e_1^{\frac{-E_{uj}}{k_1 T}},$$

so bekommen wir schließlich

$$\left.\begin{aligned} \bar{M}^{(r)} &= -\frac{2|\mathfrak{E}^{(r)}|}{hS} \sum_{u_j} \left\{ \sum_m \left(\left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u - \nu} \right]_{u \to u+1} + \left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u + \nu} \right]_{u \to u-1} \right) e_1^{\frac{-E_{uj}}{k_1 T}} \right\}, \\ \bar{M}^{(l)} &= -\frac{2|\mathfrak{E}^{(l)}|}{hS} \sum_{u_j} \left\{ \sum_m \left(\left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u + \nu} \right]_{u \to u+1} + \left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u - \nu} \right]_{u \to u-1} \right) e_1^{\frac{-E_{uj}}{k_1 T}} \right\}. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Der Brechungsquotient n berechnet sich aus $\bar{M}$ durch die Formel

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi \bar{M} N}{\mathfrak{E}},$$

wofür man, wenn n dem Wert 1 nahe liegt,

$$n = 1 + \frac{2\pi \bar{M} N}{\mathfrak{E}}$$

schreiben kann. N ist die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit. Also erhält man

$$\left.\begin{aligned} n_r &= 1 - \frac{4\pi N}{hS} \sum_{u_j} e_1^{\frac{-E_{uj}}{k_1 T}} \sum_m \left\{ \left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u - \nu} \right]_{u \to u+1} \right. \\ &\qquad \left. + \left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u + \nu} \right]_{u \to u-1} \right\}, \\ n_l &= 1 - \frac{4\pi N}{hS} \sum_{u_j} e_1^{\frac{-E_{uj}}{k_1 T}} \sum_m \left\{ \left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u + \nu} \right]_{u \to u+1} \right. \\ &\qquad \left. + \left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u - \nu} \right]_{u \to u-1} \right\}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

3. Die Drehung der Polarisationsebene berechnet sich nach der Formel

$$\chi = \frac{\pi \nu d (n_r - n_l)}{c},$$

d ist dabei die Schichtdicke, die die Welle im Medium zurückgelegt hat. So erhält man

$$\chi = -\frac{4\pi^2 N d \nu}{hcS} \sum_{u_j} e_1^{\frac{-E_{uj}}{k_1 T}} \left\{ \sum_m \left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u - \nu} - \frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u + \nu} \right]_{u \to u+1} + \sum_m \left[\frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u + \nu} - \frac{(x_{jm}^2)_u}{(\nu_{jm})_u - \nu} \right]_{u \to u-1} \right\}.$$

Beschränken wir uns auf Frequenzen des einfallenden Lichtes, die nahe einer Eigenfrequenz liegen, so dürfen wir von dem diskreten Eigenwertspektrum die Glieder weglassen, die im Nenner diese eine Eigenfrequenz nicht enthalten. Wir behalten also nur ein Glied aus den Summen $\sum_m$ übrig, die restlichen Glieder sind ohne Einfluß. Nun wird die Formel nach Potenzen von H oder ω entwickelt. Es ist

$$E_{uj} = E_j + \omega g_j \left(u_j + \frac{1}{2}\right), \quad E_{um} = E_m + \omega g_m \left(u_m + \frac{1}{2}\right),$$

$$e_1^{\frac{-E_{uj}}{k_1 T}} = e_1^{\frac{-E_j}{k_1 T}} \left(1 - \frac{\omega}{k_1 T} g_j \left(u_j + \frac{1}{2}\right)\right),$$

$$[(\nu_{jm})_u]_{u \to u+1} = \nu_{jm} + \frac{\omega}{h}\left[(g_j - g_m)\left(u_j + \frac{1}{2}\right) - g_m\right],$$

$$[(\nu_{jm})_u]_{u \to u-1} = \nu_{jm} + \frac{\omega}{h}\left[(g_j - g_m)\left(u_j + \frac{1}{2}\right) + g_m\right].$$

Während E_j die ungestörte Energie des Wasserstoffatoms ist, ist E_{uj} die durch das Magnetfeld aufgespaltene Energie; $\nu_{jm} = \frac{E_j - E_m}{h}$. Mit diesen Werten erhält man

$$\left[\frac{1}{(\nu_{jm}^2)_u - \nu^2}\right]_{u \to u \pm 1} = \frac{1}{\nu_{jm}^2 - \nu^2} - \frac{2\omega}{h} \frac{\nu_{jm}\left[(g_j - g_m)\left(u_j + \frac{1}{2}\right) \mp g_m\right]}{(\nu_{jm}^2 - \nu^2)^2},$$

$$S = e_1^{\frac{-E_j}{k_1 T}} \sum_{u_j} \left(1 - \frac{\omega}{k_1 T} g_j \left(u_j + \frac{1}{2}\right)\right).$$

Nun ist aber zu summieren über u_j von $-k-1$ bis k bzw. von $-k$ bis $k-1$, wenn wir das erste bzw. zweite Lösungssystem betrachten. Es ist daher $\sum_{u_j} (u_j + \frac{1}{2}) = 0$. Im ersten Falle erhalten wir also $S = (2k+2)\, e_1^{\frac{-E_j}{k_1 T}}$, im zweiten Falle $S = 2k\, e_1^{\frac{-E_j}{k_1 T}}$. Im ersten Falle

ist aber die innere Quantenzahl $\bar{j} = k + \frac{1}{2}$, im zweiten Falle $\bar{j} = k - \frac{1}{2}$, es ist also in beiden Fällen $S = (2\bar{j}+1)\, e_1^{\frac{-E_j}{k_1 T}}$. Dann erhält man

$$\chi = -\frac{8\pi^2 \nu^3 N d}{h c (2\bar{j}+1)} \sum_{u_j} \Bigg\{ \frac{1}{\nu_{jm}^2 - \nu^2} \left[\left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u+1} - \left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u-1} \right]$$

$$- 2\omega \frac{\nu_{jm}}{h (\nu_{jm}^2 - \nu^2)^2} \Bigg[\left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u+1} \left((g_j - g_m) \left(u_j + \frac{1}{2} \right) - g_m \right)$$

$$- \left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u-1} \left((g_j - g_m) \left(u_j + \frac{1}{2} \right) + g_m \right) \Bigg] \Bigg\} \left[1 - \frac{\omega}{k_1 T} g_j \left(u_j + \frac{1}{2} \right) \right],$$

$$\left.\begin{aligned} \chi = -\frac{8\pi^2 \nu^2 N d}{h c (2\bar{j}+1)} \sum_{u_j} \Bigg\{ & \frac{1}{\nu_{jm}^2 - \nu^2} \left[\left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u+1} - \left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u-1} \right] \\ & - \omega \Bigg[\frac{(u_j + \frac{1}{2}) g_j}{k_1 T (\nu_{jm}^2 - \nu^2)} \left[\left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u+1} - \left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u-1} \right] \\ & + \frac{2 \nu_{jm}}{h (\nu_{jm}^2 - \nu^2)^2} \Big[\left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u+1} \left((g_j - g_m)(u_j + \tfrac{1}{2}) - g_m \right) \\ & - \left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u-1} \left((g_j - g_m)(u_j + \tfrac{1}{2}) + g_m \right) \Big] \Bigg] \Bigg\}. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Die $\left((x_{jm})_u \right)_{u \to u \pm 1}$ sind die Komponenten der Koordinatenmatrix des ungestörten Atoms, sie sind nur dann von 0 verschieden, wenn der Übergang $j \to m$ ein solcher ist, bei dem die innere Quantenzahl $\bar{j}$ um 0 oder ± 1 springt. In allen drei Fällen werden wir sehen, daß der von ω (oder H) freie Teil obiger Formel verschwindet. Dann schreibt sich also:

$$\left.\begin{aligned} \chi = \frac{8\pi^2 N \nu^2 d\omega}{h c (2\bar{j}+1)} \sum_{u_j} \Bigg\{ & \frac{g_j (u_j + \frac{1}{2})}{(\nu_{jm}^2 - \nu^2) k_1 T} \left[\left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u+1} - \left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u-1} \right] \\ & + \frac{2 \nu_{jm}}{h (\nu_{jm}^2 - \nu^2)^2} \Big[\left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u+1} \left((g_j - g_m)(u_j + \tfrac{1}{2}) - g_m \right) \\ & - \left((x^2_{jm})_u \right)_{u \to u-1} \left((g_j - g_m)(u_j + \tfrac{1}{2}) + g_m \right) \Big] \Bigg\}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit ist die von Ladenburg* gefundene.

---

* R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **34**, 898, 1925; **46**, 168, 1927. Vgl. auch J. Becquerel u. W. J. de Haas, ebenda **57**, 11, 1929.

4. Die drei verschiedenen Übergänge $j \to m$, die durch die Auswahlregel der inneren Quantenzahl $\bar{j}$, $\Delta\bar{j} = \{^{0}_{\pm 1}$ unterschieden sind, liefern drei Fälle, die getrennt für unser Problem zu untersuchen sind.

I. $\underline{\Delta\bar{j} = 1.}$

Ein solcher Übergang wird charakterisiert durch die folgenden beiden Eigenfunktionssysteme: das mit j indizierte System sei *:

$$\psi_1^j = -iF_k P_k^{u_j}, \quad \psi_2^j = -iF_k P_{k+1}^{u_j+1}, \quad \psi_3^j = (k+u_j+1)G_k P_k^{u_j}, \quad \psi_4^j = (-k+u_j)G_k P_k^{u_j+1}.$$

Dann indizieren wir mit m das System:

$$\psi_1^m = -iF_{k+1} P_{k+2}^{u}, \quad \psi_2^m = -iF_{k+1} P_{k+2}^{u+1},$$
$$\psi_3^m = (k+u+2)G_{k+1} P_{k+1}^{u}, \quad \psi_4^m = (-k+u-1)G_{k+1} P_{k+1}^{u+1}.$$

Die Funktionen sind noch nicht normiert. Der Normierungsfaktor wird berücksichtigt, wenn wir setzen:

$$\underset{\pm}{K}((x_{jm})_u)_{u \to u\pm 1} = -e\int x \sum_{\mu} \psi_\mu^j \bar{\psi}_\mu^m \, d\tau.$$

Es ergibt sich:

$$\underset{\pm}{K}((x_{jm})_u)_{u \to u+1} = -\frac{4\pi(k-u_j)!\,(k+u_j+3)!}{2k+3}\,\frac{e}{2}\int r^3[F_kF_{k+1}+G_kG_{k+1}]\,dr,$$

$$\underset{\pm}{K}((x_{jm})_u)_{u \to u-1} = \frac{4\pi(k-u_j+2)!\,(k+u_j+1)!}{2k+3}\,\frac{e}{2}\int r^3[F_kF_{k+1}+G_kG_{k+1}]\,dr,$$

$$\underset{\pm}{K} = 4\pi\sqrt{(k+u_j+1)!\,(k-u_j)!\int r^2(F_k^2+G_k^2)dr\,(k+u_j+2\pm 1)!\,(k-u_j+1\mp 1)!\int r^2(F_{k+1}^2+G_{k+1}^2)dr}.$$

Setzt man noch den Faktor, der von den radialen Größen abhängt

$$R_1 = \frac{e}{2}\int r^3[F_kF_{k+1}+G_kG_{k+1}]\,dr\,\frac{1}{\sqrt{\int r^2(F_k^2+G_k^2)\,dr\int r^2(F_{k+1}^2+G_{k+1}^2)\,dr}},$$

so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}
((x_{jm})_u)_{u \to u+1} &= -\frac{(k+u_j+3)!}{(2k+3)\sqrt{(k+u_j+1)!\,(k+u_j+3)!}}\,R_1,\\
((x_{jm})_u)_{u \to u-1} &= \frac{(k-u_j+2)!}{(2k+3)\sqrt{(k-u_j)!\,(k-u_j+2)!}}\,R_1,\\
((x_{jm}^2)_u)_{u \to u+1} &= \frac{(k+u_j+2)(k+u_j+3)}{(2k+3)^2}\,R_1^2,\\
((x_{jm}^2)_u)_{u \to u-1} &= \frac{(k-u_j+1)(k-u_j+2)}{(2k+3)^2}\,R_1^2.
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

* Darwin, l. c. Formel (7, 4).

Wir überzeugen uns zunächst davon, daß

$$\sum_{u_j} [((x_{jm}^2)_u)_{u \to u+1} - ((x_{jm}^2)_u)_{u \to u-1}] = 0$$

ist. Es ist nämlich der Ausdruck unter der Summe

$$((k+2)(k+3) - \tfrac{1}{4}(k+1)(k+2) + u_j(4k+8)) \frac{R_1^2}{(2k+3)^2}.$$

Das läßt sich nach leichter Reduktion überführen in

$$(k+2+2u_j(k+2)) \frac{2R_1^2}{(2k+3)^2}.$$

Die Summation über u_j von $-k-1$ bis k läßt diesen Ausdruck verschwinden, was wir zeigen wollten.

Wir wenden uns zu der Berechnung von:

$$\sum_{u_j} \{(u_j + \tfrac{1}{2})[((x_{jm}^2)_u)_{u \to u+1} - ((x_{jm}^2)_u)_{u \to u-1}]\};$$

da der Ausdruck in der eckigen Klammer, für sich summiert, verschwindet, so folgt:

$$\frac{R_1^2}{(2k+3)^2} \sum_{u_j} 2u_j(k+2+2u_j(k+2)) = 2\frac{(k+2)R_1^2}{(2k+3)^2} \sum_{u_j} u_j(1+2u_j).$$

Also

$$\sum_{u_j} \{(u_j+\tfrac{1}{2})[((x_{jm}^2)_u)_{u \to u+1} - ((x_{jm}^2)_u)_{u \to u-1}]\} = \frac{2R_1^2(k+1)(k+2)}{3(2k+3)}(2k+1). \quad (14)$$

Ferner

$$\sum_{u_j} \{((x_{jm}^2)_u)_{u \to u+1} + ((x_{jm}^2)_u)_{u \to u-1}\} = \frac{8R_1^2(k+1)(k+2)}{3(2k+3)}. \quad (15)$$

Mit den Werten (14) und (15) gehen wir in (12) ein und erhalten:

$$\chi_{\bar{j}=1} = \frac{8\pi^2\nu^2 d\omega N}{hc(2\bar{j}+1)} \Big\{ \frac{g_j}{(\nu_{jm}^2 - \nu^2)k_1 T} \frac{2R_1^2(k+1)(k+2)(2k+1)}{3(2k+3)}$$
$$+ \frac{2\nu_{jm}}{h(\nu_{jm}^2-\nu^2)^2} \Big[(g_j - g_m) \frac{2R_1^2(k+1)(k+2)(2k+1)}{3(2k+3)}$$
$$- g_m \frac{8R_1^2(k+1)(k+2)}{3(2k+3)} \Big] \Big\}$$
$$= \frac{16\pi^2\nu^2 d\omega N}{hc(2\bar{j}+1)} \frac{R_1^2(k+1)(k+2)}{3(2k+3)} \Big\{ \frac{g_j}{(\nu_{jm}^2-\nu^2)k_1 T}(2k+1)$$
$$+ \frac{2\nu_{jm}}{h(\nu_{jm}^2-\nu^2)^2}[(g_j-g_m)(2k+1) - 4g_m] \Big\}.$$

Wir führen jetzt in der Klammer $\bar{j} = k + \frac{1}{2}$ ein.

$$\chi_{\Delta\bar{j}=1} = -\frac{16\pi^2\nu^2 d\omega N}{hc(2\bar{j}+1)} \frac{8R_1^2(k+1)(k+2)}{3(2k+3)} \left\{ \frac{\nu_{jm}}{h(\nu_{jm}^2-\nu^2)^2}\left[g_m - \frac{\bar{j}}{2}(g_j-g_m)\right] \frac{g_j\bar{j}}{4(\nu_{jm}^2-\nu^2)k_1T} \right\}$$

$$- - \frac{16\pi^2\nu^2 d\omega N}{h^2c(2\bar{j}+1)} \frac{8R_1^2(k+1)(k+2)}{3(2k+3)} \nu_{jm} \frac{g_m - \frac{\bar{j}}{2}(g_j-g_m)}{(\nu_{jm}^2-\nu^2)^2} \left\{ 1 - \frac{g_j h\bar{j}(\nu_{jm}^2-\nu^2)}{4k_1T\nu_{jm}F_{jm}} \right\}. \quad (16)$$

Dabei ist $F_{jm} = g_m - \frac{\bar{j}}{2}(g_j - g_m)$.

Es wird sich ergeben, daß diese Formel genau mit der Minkowskischen übereinstimmt, die allerdings eine Spezialisierung unserer Formel darstellt. Wir behandeln zunächst noch die Fälle $\Delta\bar{j} = 0$ und $\Delta\bar{j} = -1$.

II. $\Delta\bar{j} = 0$.

Die beiden Eigenfunktionssysteme sind*:

$$\psi_1^j = -iF_k P_{k+1}^{u_j}, \qquad \psi_2 = -iF_k P_{k+1}^{u_j+1},$$

$$\psi_3^j = (k+u_j+1)\, G_k P_k^{u_j}, \qquad \psi_4^j = (-k+u_j) G_k P_k^{u_j+1},$$

$$\psi_1^m = -i(k+u+1)F_{-k-2}P_k^u, \qquad \psi_2^m = -i(-k+u)F_{-k-2}P_k^{u+1},$$

$$\psi_3^m = G_{-k-2}P_{k+1}^u, \qquad \psi_4^m = G_{-k-2}P_{k+1}^{u+1}.$$

Damit erhält man:

$$\left.\begin{aligned} ((x_{jm}^2)_u)_{u\to u+1} &= \frac{R_2^2(k+u_j+2)(k-u_j)}{(2k+1)^2(2k+3)^2}, \\ ((x_{jm}^2)_u)_{u\to u-1} &= \frac{R_2^2(k+u_j+1)(k-u_j+1)}{(2k+1)^2(2k+3)^2}. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Es folgt aus diesen Werten:

$$\sum_{u_j}\left[((x_{jm}^2)_u)_{u\to u+1} - ((x_{jm}^2)_u)_{u\to u-1}\right] = 0,$$

$$\sum_{u_j}\left[((x_{jm}^2)_u)_{u\to u+1} + ((x_{jm}^2)_u)_{u\to u-1}\right] = \frac{2R_2^2(k+1)}{3(2k+1)(2k+3)},$$

$$\sum_{u_j}(u_j+\tfrac{1}{2})\left[((x_{jm}^2)_u)_{u\to u+1} - ((x_{jm}^2)_u)_{u\to u-1}\right] = -\frac{R_2^2(k+1)}{3(2k+1)(2k+3)},$$

$$R_2 = e\int r^3 dr(F_kF_{-k-2}+G_kG_{-k-2}) \frac{1}{\sqrt{\int r^2 dr(F_k^2+G_k^2)\int r^2 dr(F_{-k-2}^2+G_{-k-2}^2)}}.$$

* Darwin, l. c. S. 669 und 675.

Nunmehr ergibt sich

$$\chi_{\alpha\bar{j}=0} = -\frac{16\pi^2\nu^2 d\omega N}{h^2 c\,(2\bar{j}+1)} \frac{2R_2^2(k+1)}{3(2k+1)(2k+3)} \nu_{jm} \frac{\frac{1}{2}(g_j+g_m)}{(\nu_{jm}^2-\nu^2)^2}\left[1+\frac{g_j h(\nu_{jm}^2-\nu^2)}{4k_1 T \nu_{jm} G_{jm}}\right] \quad (18)$$

$G_{jm} = \frac{1}{2}(g_j + g_m)$.

III. $\underline{\Delta\bar{j} = -1.}$

Hier sind die Eigenfunktionssysteme:

$$\begin{aligned}
\psi_1^j &= -iF_k P_{k+1}^{u_j}, & \psi_2^j &= -iF_k P_{k+1}^{u_j+1},\\
\psi_3^j &= (k+u_j+1)\,G_k\,P_k^{u_j}, & \psi_4^j &= (-k+u_j)\,G_k\,P_k^{u+1},\\
\psi_1^m &= -iF_{k-1}P_k^u, & \psi_2^m &= -iF_{k-1}P_k^{u+1},\\
\psi_3^m &= (k+u)\,G_{k-1}P_{k-1}^u, & \psi_4^m &= (-k+u+1)\,G_{k-1}P_{k-1}^{u+1}.
\end{aligned}$$

Es folgt:

$$\left.\begin{aligned}
((x_{jm}^2)_u)_{u\to u+1} &= \frac{(k-u-1)(k-u)R_3^2}{(2k+1)^2},\\
((x_{jm}^2)_u)_{u\to u-1} &= \frac{(k+u)(k+u+1)R_3^2}{(2k+1)^2},
\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

$$\sum_{u_j}\left[((x_{jm}^2)_u)_{u\to u+1} - ((x_{jm}^2)_u)_{u\to u-1}\right] = 0,$$

$$\sum_{u_j}\left[((x_{jm}^2)_u)_{u\to u+1} + ((x_{jm}^2)_u)_{u\to u-1}\right] = \frac{8R_3^2(k+1)k}{3(2k+1)},$$

$$\sum_{u_j}(u_j+\tfrac{1}{2})\left[((x_{jm}^2)_u)_{u\to u+1} - ((x_{jm}^2)_u)_{u\to u-1}\right] = -\frac{2R_3^2k(k+1)(2k+3)}{3(2k+1)}.$$

Mit diesen Werten folgt:

$$\left.\begin{aligned}
\chi_{\alpha\bar{j}} &= -1\\
&= \frac{-16\pi^2\nu^2 d\omega N}{h^2 c\,(2\bar{j}+1)} \frac{8R_3^2k(k+1)}{3(2k+1)} \nu_{jm} \frac{g_m+\frac{1}{2}(g_j-g_m)(\bar{j}+1)}{(\nu_{jm}^2-\nu^2)^2}\left[1+\frac{g_j h(\bar{j}+1)(\nu_{jm}^2-\nu^2)}{4k_1 T\left(g_j+\frac{(g_j-g_m)(\bar{j}+1)}{2}\right)\nu_{jm}}\right]\\
R_3 &= \frac{e}{2}\int r^3 dr\,(F_kF_{k-1}+G_kG_{k-1})\,\frac{1}{\sqrt{\int r^2 dr\,(F_k^2+G_k^2)\cdot\int r^2 dr\,(F_{k-1}^2+G_{k-1}^2)}}.
\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

5. Die Dispersionsstärken, die in der Minkowskischen Formel auftreten, sind definiert als:

$$f_{ik} = A_{ki}\frac{p_k}{p_i}\frac{mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{ki}^2}.$$

Dabei ist der obere Zustand durch k charakterisiert, A_{ki} ist der Einsteinsche Wahrscheinlichkeitskoeffizient des spontanen Überganges $k \to i$, p_k und p_i sind die statistischen Gewichte der beiden Zustände k

und i. Nun ist $A_{ki} = |q_{ki}|^2 \frac{64\pi^4 \nu_{ki}^3}{3c^3 h p_k}$, wobei $|q_{ki}|^2 = |x_{ki}|^2 + |y_{ki}|^2 + |z_{ki}|^2$, und x_{ki}, y_{ki}, z_{ki} die Elemente der Momentmatrix sind. Es ist also:

$$f_{ik} = |q_{ki}|^2 \nu_{ki} \frac{8\pi^2 m}{3e^2 h p_i}.$$

Wir berechnen also für die drei Fälle: $\Delta \bar{j} = \begin{matrix} 0 \\ \pm 1 \end{matrix}$ die z_{ik} allein, da die $|y_{ik}| = |x_{ik}|$, und es ergibt sich ebenfalls: $|z_{ik}|^2 = |x_{ik}|^2$, wobei in unserer Schreibweise ist: $|z_{ik}|^2 = \sum_{u_j} ((z_{ik}^2)_u)_{u \to u}$.

I. Im Falle $\Delta \bar{j} = 1$ war nach (15) $|x_{jm}|^2 = \frac{8 R_1^2 (k+1)(k+2)}{3(2k+3)}$,

also $f_{jm} = \frac{8 R_1^2 (k+1)(k+2)}{3(2k+3)} 3 \nu_{jm} \frac{8\pi^3 m}{3e^2 h p_j}$, wobei $p_j = 2\bar{j} + 1$, also

$$\frac{16\pi^3 8 R_1^2 (k+1)(k+2)}{3(2k+3)(2\bar{j}+1) h^2 c} \nu_{jm} = \frac{2 f_{jm} e^2}{mh},$$

$$\chi_{\Delta \bar{j} = 1} = \frac{2 f_{jm} e^2 \alpha N d \nu^2}{mc} \frac{g_m - \frac{\bar{j}}{2}(g_j - g_m)}{(\nu_{jm}^2 - \nu^2)^2} \left\{ 1 + \frac{g_j h \bar{j} (\nu_{jm}^2 - \nu^2)}{4 k_1 T \nu_{mj} \left(g_m - \frac{\bar{j}}{2}(g_j - g_m) \right)} \right\}.$$

Das ist die bei Minkowski angegebene Formel, da dort

$$\nu_{jj'} = \frac{E_{j'} - E_j}{h}, \quad \alpha = \frac{\omega}{h} = \frac{eH}{4\pi mc}.$$

II. Ebenso ergibt sich im Falle $\Delta \bar{j} = 0$

$$\chi_{\Delta \bar{j} = 0} = \frac{2 f_{jm} e^2 \alpha N d \nu^2}{mc} \frac{\frac{1}{2}(g_j + g_m)}{(\nu_{jm}^2 - \nu^2)^2} \left\{ 1 - \frac{g_j h (\nu_{jm}^2 - \nu^2)}{4 k_1 T \nu_{mj} \frac{1}{2} \cdot (g_j + g_m)} \right\}.$$

III.

$$\chi_{\Delta \bar{j} = -1} = \frac{2 f_{jm} e^2 \alpha N d \nu^2}{mc} \frac{g_m + \frac{1}{2}(g_j - g_m)(\bar{j}+1)}{(\nu_{jm}^2 - \nu^2)^2} \left\{ 1 - \frac{g_j h (\bar{j}+1)(\nu_{jm}^2 - \nu^2)}{4 k_1 T \nu_{mj} (g_j + \frac{1}{2}(g_j - g_m)(\bar{j}+1))} \right\}.$$

Hier ist überall angenommen, daß $\nu_{mj} = \frac{E_m - E_j}{h} > 0$, daß also E_m die Energie des oberen Zustandes ist. Insofern sind also diese Formeln eine Spezialisierung der Formeln (16), (18), (20).

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Reiche meinen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die Hilfe bei ihrer Fertigstellung.

Neue Beiträge zur Methodik der quantitativen chemischen Spektralanalyse.

Von **H. Lundegårdh** in Stockholm.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1930.)

Es wird eine Methode angegeben, mittels photoelektrischer Zellen, Audionröhre und Galvanometer die Emissionsintensität einer mit Salzlösung gespeisten Luft-Acetylenflamme direkt zu messen. Hierauf wird eine Schnellmethode der quantitativen Spektralanalyse gegründet. — Es wird ferner eine Methode angegeben, um das Funkenspektrum für quantitative Gasanalyse, mit besonderer Berücksichtigung der Kohlensäure, zu verwenden.

I. Die direkte Photometrierung der Spektrallinien. In einer früheren Arbeit habe ich eine Methode angegeben, das Flammenspektrum für quantitative Analyse einer Reihe von Elementen auszunutzen*. Die Acetylenluftflamme wurde mittels einer Injektorvorrichtung mit feinen Tropfen

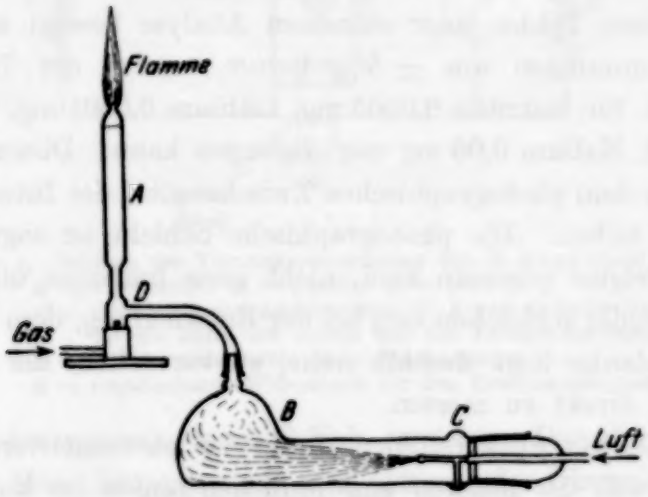


Fig. 1. Luftacetylenflamme mit Zerstäuber.
***A* = Brenner aus Glas mit Quarzspitze.**
***B* = Zerstäubergefäß.**
***C* = Injektor aus Feinsilber. Die Flüssigkeit wird in der ringförmigen Erweiterung des Gefäßes *B* aufgefangen.**

der zu untersuchenden Flüssigkeit gespeist (Fig. 1). Unter konstantem Druck des Acetylens und der Luft zeigt die Flamme eine sehr gleichmäßige Emission. Bei photographischer Aufnahme des Spektrums, unter genau abgemessener Expositionszeit, ergab also der Schwärzungsgrad der betreffenden Linien ein zuverlässiges Maß für die Quantität des Elements.

* H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena 1929.

Als Standarde dienten reine Molarlösungen in geometrisch abnehmender Konzentration (m/100, m/200, m/400 usw.). Der Schwärzungsgrad wurde in einem thermoelektrischen Photometer gemessen. Durch Ablesung im Flammenspektrum, neben der Linie, läßt sich eine Korrektion für etwaige kleine Schwankungen in der Flamme bzw. in der Dicke der photographischen Schicht, anbringen. Man kann auch allen Lösungen eine gleiche Konzentration einer neutralen „Leitsubstanz" beimischen, deren Linien dann als Kontrolle der Emissionsintensität genommen werden.

Diese Methode der quantitativen Spektralanalyse hat sich in der täglichen Arbeit des hiesigen Laboratoriums sehr gut bewährt. Besonders wertvoll ist die durch ausgedehnte Erfahrungen erhärtete Tatsache, daß gegenseitige Störungen in der Emissionsintensität der Linien verschiedener Elemente sehr selten in Frage kommen. Auch die Anionen bleiben fast durchgehends ohne Einfluß. Man kann deshalb die Analyse für Rohlösungen, die sehr viele chemische Verbindungen enthalten, ausführen.

Der mittlere Fehler einer einzelnen Analyse bewegt sich nach zahlreichen Bestimmungen um $\pm 5\%$ herum, wobei die Totalmenge des Elements z. B. für Natrium 0,0005 mg, Lithium 0,0001 mg, Mangan 0,001, Calcium 0,002, Kalium 0,03 mg usw. betragen kann. Dieser Fehler dürfte größtenteils in dem photographischen Zwischenglied der Intensitätsmessung seinen Grund haben. Die photographische Schicht ist sogar bei Platten, die auf Spiegelglas gegossen sind, nicht ganz homogen und gleichmäßig und weitere Fehler schleichen sich bei der Entwicklung, dem Trocknen usw. ein. Der Gedanke liegt deshalb nahe, zu versuchen, die Intensität der Spektrallinien direkt zu messen.

Als Mittel, die Spektrallinien direkt zu photometrieren, kommt in diesem Falle, weil die meisten empfindlichen Linien im kurzwelligen Teil des Spektrums liegen, nur die photoelektrische Zelle in Betracht. Da aber die in Frage kommenden Lichtintensitäten außerordentlich klein sind, lassen sich die photoelektrischen Ströme nur mit den empfindlichsten Elektrometern nachweisen. Als praktisches Laboratoriumsinstrument bereitet aber das hochempfindliche Elektrometer aus mehreren Gründen Schwierigkeiten, und ich wandte mich deshalb der Verstärkermethodik mit Audionröhren zu. Verstärkung der photoelektrischen Ströme mit Hilfe von Verstärkerröhren ist schon mehrfach benutzt worden und in der Literatur beschrieben. Ich habe mit Vorteil eine ähnliche Vorrichtung wie Rosenberg* benutzt (Fig. 2).

* H. Rosenberg, Die Naturwissensch. **9**, 359, 389, 1921.

Die Röhre [eine Niederfrequenzröhre von Philips („Miniwatt")] wird in gewohnter Weise durch einen Glühstrom von 4 Volt gespeist und die Anode wird mit einer Batterie von 2 bis 80 Volt verbunden. Der Anodenstrom wird durch einen in entgegengesetzter Richtung laufenden, durch Widerstände regulierbaren Strom kompensiert, so daß das in den Anodenkreis eingeschaltete hochempfindliche Galvanometer annähernd in Nullage steht. Die Änderungen im Anodenstrom werden direkt als Galvanometerausschläge abgelesen, und zwar sehr bequem mittels Lampe und Skale von 3 m Länge in einer Entfernung von 4,5 m.

Die besten Resultate mit dieser Verstärkeranordnung wurden bisher mit einer gasleeren Rubidiumzelle bei einer Zellenspannung von 200 Volt

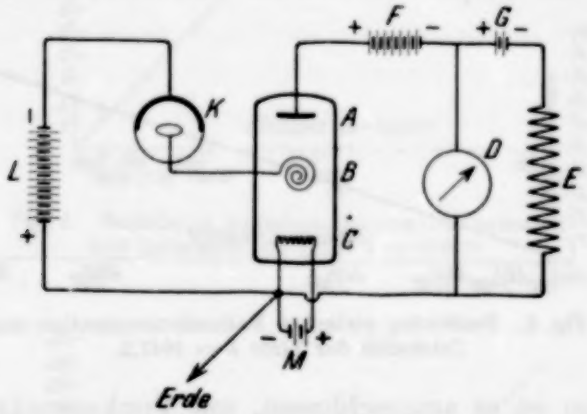


Fig. 2. Schema der Verstärkeranordnung von H. Rosenberg.
K = Photozelle, *A* = Anode, *B* = Gitter,
C = Glühfaden der Audionröhre, *L*, *F* und *G* Batterien für die Zelle, die Anode und den Kompensationsstrom,
M = Glühstrombatterie, *D* = Galvanometer,
E = regulierbarer Widerstand für den Kompensationsstrom.

und einer Anodenspannung von 16 Volt erreicht. Das Spektroskop war ein Zeissscher Monochromator mit zwei Quarz- oder Glasprismen, Wellenlängenschraube und regulierbarem Austrittsspalt, der unmittelbar vor der lichtdicht eingeschlossenen Photozelle stand.

In der Rosenbergschen Verstärkerschaltung wirkt der primäre Photostrom herabmindernd auf den Anodenstrom. Die Verstärkung äußert sich also als Stromabnahme und kann nur bis zu einer gewissen Grenze getrieben werden. Für ein hochempfindliches Galvanometer ist sowieso das meßbare Gebiet so eng, daß annähernde Proportionalität besteht zwischen dem primären Photostrom und den Galvanometerausschlägen.

Als Zelle eignete sich, wie erwähnt, am besten eine gasleere Rubidiumzelle, mit der Na $\lambda = 5896{,}2$ bis Fe $\lambda = 3860{,}1$ gemessen werden können. Für das kürzerwellige Gebiet, z. B. Mg $\lambda = 2852{,}1$ dürfte die Natriumzelle

empfindlicher sein. Meine bisherigen Erfahrungen beschränken sich jedoch auf K- und Rb-Zellen. Die ersteren zeigen ziemlich starke Störungen. Solche sind bei der hohen Verstärkung (in der Größenordnung 10^5) niemals ganz zu vermeiden und äußern sich als kleine unregelmäßige Schwankungen des Galvanometerausschlages. Es ist mir trotz weitgehender Isolierung des ganzen Verstärkerapparats nicht gelungen, diese allgemeinen Störungen ganz zu vermeiden, sie sind aber nur bei den schwächsten Linienintensitäten wirklich lästig. Eine weitere Unannehmlichkeit ist die Inkonstanz des Anodenstroms in längeren Zeiträumen. Erst einige Stunden nach dem Einschalten der Batterien tritt annähernde Konstanz des Anodenstroms ein, anfangs zeigt er eine langsame Abnahme, die für Serienarbeiten störend ist. Auf Grund der Empfindlichkeit der Verstärkeranordnung gegen elek-

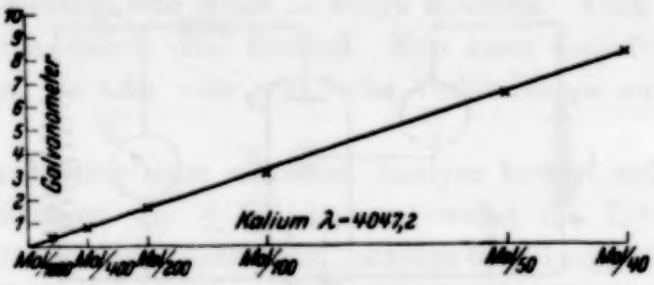


Fig. 3. Beziehung zwischen Kaliumkonzentration und Intensität der Linie $\lambda = 4047{,}2$.

trische Störungen ist es ausgeschlossen, mit Funkenspektren zu arbeiten. Nur das Flammenspektrum kommt hier in Frage, jedoch sind mit der von mir beschriebenen Acetylenluftflamme wenigstens 20 Elemente bestimmbar. Analysen wurden bisher mit Na, K, Ca, Sr, Mn, Fe ausgeführt.

Für Natrium lassen sich Konzentrationen bis 1: 16000 Mol unschwer ermitteln. Das Flammenspektrum selbst ist im Gebiet der Na-Linien vollkommen leer. Eine Proportionalität zwischen Na-Konzentration und Galvanometerausschlag besteht auch bei den niedrigsten Mengen nicht, sondern die Ausschläge steigen nach einer abfallenden Kurve (Fig. 5). Ähnlich ist das Verhältnis bei Eisen, das mit der Rubidiumzelle erst in ziemlich hoher Konzentration bestimmbar ist (1 : 200 Mol, $\lambda = 3860{,}1$).

Calcium ist bis 1: 4000 Mol bestimmbar und die Ausschläge sind bis etwa 1: 250 Mol der Konzentration annähernd proportional, dann fällt die Kurve ab. Im Gebiet der Ca-Linie ($\lambda = 4226{,}7$) ist das Flammenspektrum ziemlich stark, man muß also hier als Nullpunkt den Galvanometerausschlag bei der Zerstäubung von reinem Wasser nehmen. Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Ca-Linie zeigt die

Flamme meistens schon nach wenige Minuten dauerndem Zerstäuben einen Ausschlag für Ca, offenbar infolge einer Ablösung aus den Glaswänden.

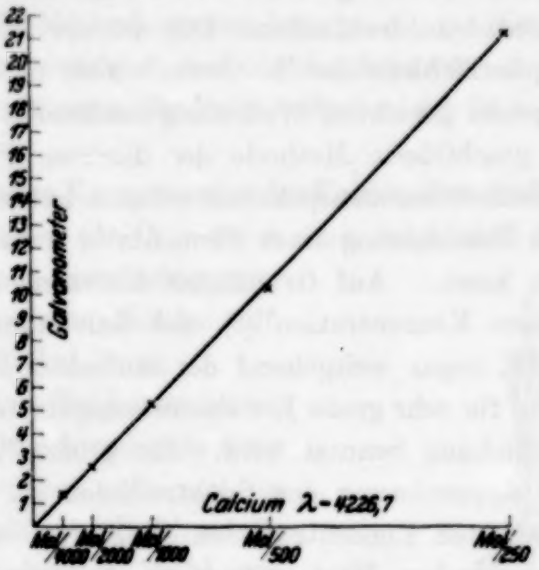


Fig. 4. Beziehung zwischen Calciumkonzentration und Intensität der Linie $\lambda = 4226{,}7$.

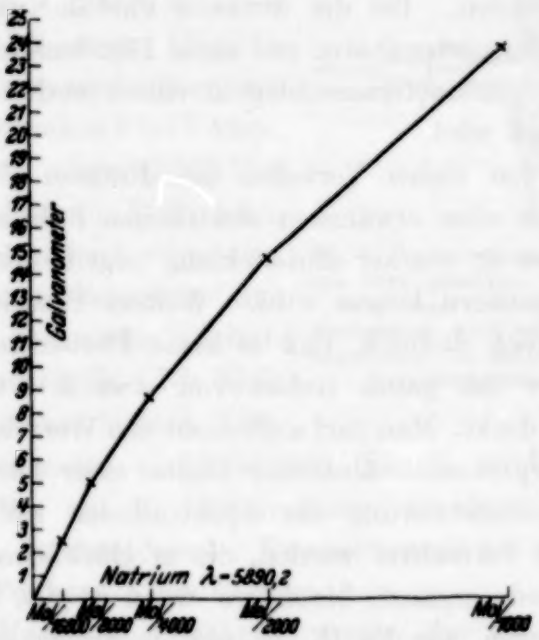


Fig. 5. Beziehung zwischen Natriumkonzentration und Intensität der Linie $\lambda = 5890{,}2$.

Auch für Kalium ($\lambda = 4047{,}2$) steigen die Ausschläge weitgehend proportional mit der Konzentration (von 1:1000 Mol bis 1:40 Mol).

Bei genügend hoher Verstärkung kann man mit Kollimator- und Austrittsspalten von nur 0,08 bis 0,10 mm arbeiten und es ist dann möglich, die sehr nahe aneinander liegenden K- und Mn-Linien ($\lambda = 4047{,}2$ und $\lambda = 4030{,}8$) getrennt zu bestimmen. Dies ist ein Beweis für die außerordentliche Empfindlichkeit der Methode. Man muß allerdings hierbei mit einer sehr genau geeichten Wellenlängenschraube arbeiten.

Diese kurz geschilderte Methode der direkten Photometrierung der Linien im Acetylenluftflammenspektrum arbeitet natürlich außerordentlich rasch, so daß die Bestimmung eines Elements in etwa einer Minute fertig gebracht werden kann. Auf Grund der Konstanz des jeweiligen Verhältnisses zwischen Konzentration (c) und Galvanometerausschlägen (g), das für Ca und K sogar weitgehend der einfachen Beziehung $g = k \cdot C$ folgt, braucht man für sehr große Konzentrationsgebiete nur *eine* Standardlösung, die zur Eichung benutzt wird. Ein großer Vorteil der Methode der direkten Photometrierung der Spektrallinien ist der Umstand, daß die verschiedenartigsten Konzentrationen direkt gemessen werden können. Bei der photographischen Photometrierung ist man auf ein verhältnismäßig beschränktes unteres Konzentrationsgebiet angewiesen, und die hohen Konzentrationen, welche zu hohe Schwärzung geben würden, müssen erst verdünnt werden. Bei der direkten Photometrierung braucht man bei den hohen Linienintensitäten nur einen Blendenschieber vorzuschalten, wodurch der Galvanometerausschlag in einem vorher festgestellten Verhältnis vermindert wird.

Gegenüber den vielen Vorteilen der direkten Photometrierung bestehen freilich die oben erwähnten elektrischen Störungen, die man wohl allerdings bei der in starker Entwicklung begriffenen Verstärkertechnik schließlich zu meistern lernen wird. Weitere Einschränkungen erleidet diese Methode auch dadurch, daß es keine Photozelle gibt, deren Empfindlichkeitskurve das ganze Gebiet von etwa $\lambda = 6708$ (Li) bis etwa $\lambda = 2850{,}1$ (Mg) deckt. Man darf auch nicht den Wert des photographischen Bildes als Dauerprotokoll sämtlicher Linien einer Lösung unterschätzen. Die direkte Photometrierung der Spektrallinien soll deshalb vorläufig als eine Methode betrachtet werden, die in glücklicher Weise die photographische Methode ergänzt, besonders wenn es gilt, Serienanalysen von einzelnen Elementen, wie Na, K, Ca usw. in kurzer Zeit zu durchlaufen.

II. Spektralanalytische Bestimmung von Kohlensäure. Über die quantitative Gasanalyse mit spektroskopischen Methoden lagen bisher keine Erfahrungen vor. In der hohen Temperatur des kondensierten Funkens geben O, N, H usw. Linien, die man wohl für quantitative Bestimmung

ausnutzen könnte. Die hier kurz zu schildernden Versuche an Kohlensäure zeigen die Anwendbarkeit des Prinzips der Leitsubstanz* auch auf quantitative Gasanalyse, was die Vermutung nahelegt, daß man hierauf eine generelle Methode bauen könnte. Meine bisherigen Versuche beschränken sich hauptsächlich auf Kohlensäure, deren quantitative Bestimmung in kleinen Mengen für viele Aufgaben der Biologie und Technik wichtig ist.

Von den chemischen Komponenten der Kohlensäure ist C spektroskopisch ungemein empfindlicher als O, woraus auch folgt, daß die Bestimmung des CO_2-Gehalts einer Gasmischung nur bei Abwesenheit anderer Kohlenstoffverbindungen stattfinden kann.

Wenn man das Funkenspektrum von Platin- oder Goldelektroden in einer CO_2-haltigen Atmosphäre aufnimmt, so tritt die letzte Linie des Kohlenstoffs $\lambda = 2478{,}6$ bei geeigneter Wahl von Kapazität und Selbstinduktion noch bei der normalen Luftkonzentration hervor (0,03% CO_2), während die Linie $\lambda = 2296{,}8$ erst bei etwa 1% CO_2 sichtbar wird. Die Erregungsbedingungen waren in meinen Versuchen 6 bis 7 Amp., 220 Volt Primärstrom, etwa 10000 Volt Sekundärstrom, 3 bis 4 mm Elektrodenabstand, 1 mm Elektrodendurchmesser, 10000 cm² Kondensatorkapazität und keine oder sehr schwache Selbstinduktion im Sekundärkreis. Die Elektroden waren in einen kleinen Luftbehälter mit Quarzfenster eingeschlossen (Fig. 6), und es waren Anordnungen vorhanden, um die Luftmischung aus einem Behälter durch das Gefäß langsam durchzublasen. Expositionszeit bei etwa fünfmaliger Vergrößerung des Funkens 5 bis 30 Sekunden.

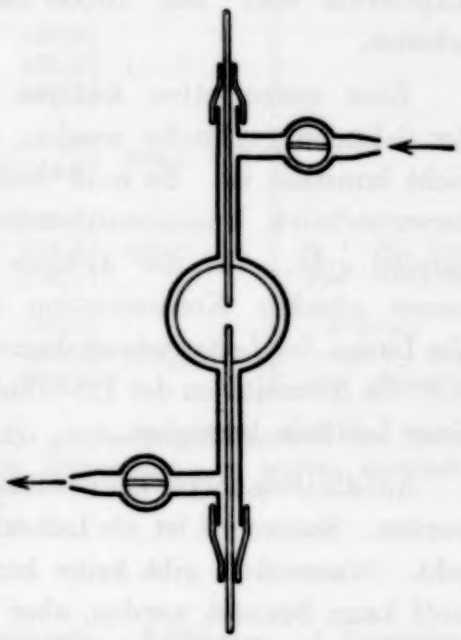


Fig. 6. Elektrodengefäß für Gasanalyse, von vorn gesehen. Die Hinterseite der Gaskammer ist zugeschmolzen, die Vorderseite wird mit einer Quarzplatte zugedeckt. Die Elektroden werden durch Gummischläuche festgehalten.

Bei niedriger Kapazität (1600 cm²) treten die C-Linien schwächer hervor. In gleicher Richtung wirkt Erhöhung der Selbstinduktion. Auf Grund der Zerstäubung der Elektroden soll das Quarzfenster von Zeit

* H. Lundegårdh, a. a. O. 1929, S. 100.

zu Zeit gereinigt werden. Es ist auch zweckmäßig, das Elektrodengefäß mit Wasser zu kühlen.

Von den beiden C-Linien, die hier in Frage kommen, hat $\lambda = 2296{,}8$ eine sehr günstige Lage im Verhältnis zu den Elektrodenlinien des Goldes, sie fällt aber sehr nahe der Linie Pd $\lambda = 2296{,}52$. Die empfindliche C-Linie $\lambda = 2478{,}6$ fällt sehr nahe der Ag-Linie $\lambda = 2477{,}80$, die immer im Gold vorhanden ist. Man ist deshalb genötigt, kleine Spaltweite (0,03 mm) zu nehmen und relativ kurz zu exponieren. Meistens wurde mit Goldelektroden bei direkter Projektion des Funkens auf den Spalt, bei 5 Sekunden Exposition und mit 10000 cm^2 Kapazität ohne Selbstinduktion gearbeitet.

Eine quantitative Analyse kann nicht auf bloße Intensitätsreihen der C-Linien gegründet werden, weil die Emissionsintensität des Funkens nicht konstant ist. Es muß deshalb eine Leitsubstanz eingeführt werden, deren relative Emissionsintensität immer mit derjenigen der C-Atome parallel geht. Bei der Analyse von Lösungen wird die Leitsubstanz in immer gleicher Konzentration allen Standards und Proben zugesetzt. Die Linien der Leitsubstanz dienen sodann als Maß der Emissionsintensität, d. h. die Intensitäten der Probelinien werden auf die Durchschnittsintensität einer Leitlinie korrigiert.

Auf die Gasanalyse kann selbstverständlich das gleiche Prinzip angewandt werden. Sauerstoff ist als Leitsubstanz ausgeschlossen, weil er in CO_2 eingeht. Wasserstoff gibt keine brauchbaren Linien im Ultraviolett. Stickstoff kann benutzt werden, aber die natürliche Luftkonzentration ist leider zu hoch. Die Suche nach einer geeigneten gasförmigen Leitsubstanz wurde vorläufig eingestellt, seitdem ich fand, daß die Linien der Elektroden denselben Dienst leisten. Es besteht hier eine auffallende Differenz im Verhalten der Gase und der Lösungen. Bei den letzteren ist es ausgeschlossen, die Elektroden als Leitsubstanz zu benutzen, offenbar, weil eine Lösung niemals gleichmäßig um die Elektroden herum zerstäubt wird*. Die Gase sind aber immer in gleicher Verteilung im Wege des Funkens vorhanden.

Als Leitlinien eignen sich eben die obengenannten Ag-, Au- oder Pt-Pd-Linien, die in unmittelbarer Nachbarschaft der C-Linien liegen. Es folgen hier als Tatsachenbelege zwei Analysenserien. Jede Spektrumaufnahme wurde zwei- bis dreimal wiederholt.

---

* H. Lundegårdh, a. a. O. 1929, S. 102.

Versuch 1.

Platinelektroden. Kapazität 10000 cm², 10 bis 30 Sekunden Exposition.

CO_2-Gehalt %	Galvanometer C = λ 2296,8	Galvanometer Pd = λ 2311,0	C reduziert auf Pd = 180		Bemerkungen
4,0	178,0	243,0	131,8	141,1	
	195,0	245,0	143,2		
	141,0	171,0	148,4		
2,0	190,0	215,0	159,0	168,2	
	206,0	222,0	167,0		
	141,0	142,0	178,7		
1,0	145,0	144,5	180,6	184,8	
	186,0	180,5	185,5		
	206,0	194,0	188,3		
0,5	304,0	245,0	223,8	229,1	
	215,0	165,0	234,5		
2,0 als Probe	160,0	175,0	164,6	165,2	Fehler: + 11 % des abs. Gehalts
	212,0	241,0	158,3		
	141,0	147,0	172,7		
1,0 als Probe	147,0	135,0	196,0	189,8	Fehler: — 5,6 % des abs. Gehalts
	197,0	190,0	186,6		
	136,0	131,0	186,9		

Anmerkung. Dieser Versuch zeigt auch die große Anwendbarkeit der Leitlinien als Korrektion für Schwankungen der Exposition; es wurde nämlich abwechselnd 10 und 30 Sekunden exponiert.

Versuch 2.

Goldelektroden. Kapazität 10000 cm²; Spaltweite: 0,025 mm, 4 Sekunden Exposition.

CO_2-Gehalt %	C = λ 2478,6	Ag = λ 2477,3	C reduziert auf Ag = 133		Bemerkungen
0,40	90,0	120,0	99,9	95,7	
	104,0	151,0	91,6		
0,20	107,0	114,0	124,9	120,05	
	129,0	149,0	115,2		
0,10	132,0	113,0	155,3		
0,05	128,0	93.0	183,1	182,55	
	167,0	122,0	182,0		
0,20 als Probe	130,0	140,0	123,5	120,7	Fehler: −0,9 % d. abs. Gehalts
	150,0	169,0	118,0		
0,10 als Probe	154,0	131,0	156,3	153,05	Fehler: + 6,4 % d. abs. Gehalts
	179,0	159,0	149,8		

Diese Beispiele genügen, um die Anwendbarkeit der Methode zu veranschaulichen. Die absoluten Quantitäten CO_2 die nachgewiesen werden können, sind gewiß ziemlich klein, da nur wenige Kubikzentimeter der Gasmischung die Elektroden passieren (10 ccm 0,05% iges CO_2 enthalten etwa 0,01 mg). Die spektralanalytische Methode hat mit vielen anderen Mikromethoden das gemeinsam, daß man Standards von bekannter Konzentration des zu bestimmenden Elements haben muß. Bei Flüssigkeiten bereitet es keine Schwierigkeit, sehr genaue Standards darzustellen. Für Gase ist die Sache verwickelter, weil man eine konstante Temperatur einhalten muß. Auch ist es wichtig, daß die laufenden Proben einer Serie keine Druck- oder Temperaturdifferenzen zeigen. Die oben wiedergegebenen Beispiele wurden ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, und der verhältnismäßig geringe Bestimmungsfehler zeigt, daß bei strömender Luft auch mit einfachen Versuchsanordnungen befriedigende Werte erhalten werden.

Die hier für CO_2 angegebene Analysenmethode wird voraussichtlich auch auf andere Gase anwendbar sein, die hinreichend intensive Linien in dem kondensierten Funken geben. Für Stickstoff wurde die Linie $\lambda = 5179{,}5$ bis zu 1% N nachgewiesen, die starke N-Linie $\lambda = 5686{,}1$ wird dagegen durch die O-Linie $\lambda = 5686{,}2$, die allerdings schwächer ist, verdeckt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Linien etwa $\lambda = 5105$, wo ebenfalls die N-Linie viel stärker als die O-Linie ist. Eine mittelstarke N-Linie ist $\lambda = 4810{,}2$, während $\lambda = 5551{,}9$ ziemlich schwach hervortritt. Alle diese Angaben beziehen sich auf Chromo-Isolar- oder Rapid-Platten. Andere N-Linien sind $\lambda = 3437{,}1$ und etwa $\lambda = 5015$.

Die anwendbaren, empfindlicheren N-Linien liegen leider in dem längerwelligen Teil, wo das Elektrodenspektrum meistens Banden zeigt. Für Sauerstoff gibt es aber eine gute Linie im Ultraviolett $\lambda = 2445{,}55$. Es erscheint also wohl möglich, die sehr wichtigen Gase CO_2, O_2 und N_2 auf spektralanalytischem Wege quantitativ zu bestimmen.

Atomdimensionen und die Quantentheorien.

Von **K. C. Mazumder** in London.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. August 1930.)

Sommerfeld hat als erster versucht, auf Grund der Quantentheorie Atomradien zu berechnen, indem er gewisse willkürliche Elektronenverteilungen voraussetzte. Dieser Versuch erwies sich als nicht sehr erfolgreich und seine Diskussion verschwand aus den späteren Auflagen seines Buches „Atombau und Spektrallinien". Im Jahre 1921 veröffentlichten Eve* und Saha** zwei voneinander unabhängige Arbeiten über denselben Gegenstand. Sie berechneten die Atomradien unter der Annahme, daß sie den Ionisierungspotentialen der betreffenden Elemente umgekehrt proportional sind. Die so berechneten Atomradien, besonders die Sahaschen, zeigten deutliche Periodizität; die Maximalwerte lagen bei den Alkalimetallen. Die Werte waren ziemlich klein und die relativen Höhen der Maxima nicht sehr ausgesprochen.

Unsere mangelnde Kenntnis der Elektronenwechselwirkung macht eine exakte Berechnung der Atomradien unmöglich, aber eine angenäherte Rechnung läßt sich, wie im folgenden entwickelt werden wird, anstellen. Auf solche Näherungsverfahren haben mehrere Forscher zur Berechnung verschiedener Eigenschaften der komplizierteren Atome zurückgegriffen (vgl. z. B. die Hartreesche*** Arbeit „On some approximate numerical applications of Bohr's theory of spectra"). In der vorliegenden Untersuchung werden die Ionisierungspotentiale oder die den Grundtermen zugeordneten Energien zur Berechnung der Bindungskräfte der Valenzelektronen herangezogen. Bringt man die Ionisierungspotentiale in Bohr-Sommerfeldsche Energiebeziehungen, die die von Bohr vorgeschlagenen Quantenzahlen für die Valenzelektronen enthalten, so geben sie uns die effektiven Kernladungen, die an der Stelle der Kerne die beobachteten Ergebnisse liefern würden. Dies kommt der Annahme gleich, daß die Atome alle wasserstoffähnlich sind, und daß die anderen Elektronen, insoweit ihre Wirkung auf das Valenzelektron in Betracht kommt, durch passende Abschirmungskonstanten ersetzt werden können. Oder wenn wir annehmen, daß die Valenzelektronen sich im Felde einer einfachen positiven Einheitsladung bewegen, können wir die effektiven Quanten-

* A. S. Eve, Nature **107**, 552, 1921.
** M. N. Saha, Nature **107**, 682, 1921.
*** D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 625, 1923.

zahlen berechnen. Beide lassen sich zur Berechnung der Atomradien heranziehen.

$$h\nu = R \cdot h \cdot Z_{eff}^2/n^2 \quad \text{oder} \quad h\nu = Rh/n_{eff}^2, \tag{1}$$

$$a = a_0 n^2/Z_{eff}, \tag{2}$$

$$a = a_0 n_{eff}^2. \tag{3}$$

Saha nahm an, daß $a = a_0 \cdot 13{,}56/V$; wobei 13,56 das Ionisierungspotential des Wasserstoffatoms und V das des betreffenden Atoms ist. Es gilt $e \cdot 13{,}56 \cdot 10^{+8} = R \cdot h$ für Wasserstoff, $eV \cdot 10^{+8} = h\nu$ für jedes Atom. Daher ist $13{,}56/V = R/\nu = n_{eff}^2$ nach (1) oder $a = a_0 n_{eff}^2 = a_0 \cdot 13{,}56/V$. Infolgedessen sind die Sahaschen Werte mit den nach der Methode der effektiven Quantenzahlen berechneten identisch. Es sind auch Berechnungen unter der Annahme angestellt worden, daß

$$a = a_0 \overline{n^2}/\overline{Z}, \tag{4}$$

wo $\overline{n^2} = n^2 + n_{eff}^2/2$ und $\overline{Z} = (Z_{eff} + 1)/2$ bedeuten; n ist die von Bohr für das Valenzelektron angegebene Quantenzahl.

Zur Berechnung des mittleren Abstandes der elektrischen Ladung nach der neuen Quantentheorie ist der Ausdruck

$$\bar{r} = (3/2) \cdot (a_0/Z)\,[n^2 - l\,(l+1)/3] \tag{5}$$

benutzt worden. Er wurde von Pauling* aus dem allgemeinen Ausdruck für $\overline{r^n}$, den Waller** entwickelt hatte, abgeleitet. Er läßt sich auch nach der Methode ableiten, die Sommerfeld auf S. 64/65 seiner „Wellenmechanik" gibt. Da die Energieausdrücke in beiden Theorien dieselben sind, werden in beiden die gleichen Wertesysteme für Z_{eff}, n_{eff}, $\overline{Z}$ und $\overline{n^2}$ zur Berechnung von $\bar{r}$ nach Gleichung (5) verwendet. Man erhält so drei Wertereihen für $\bar{r}$, entsprechend den drei Reihen, die man durch Verwendung der Gleichungen (2), (3) oder (4) der alten Quantentheorie bekommt. Abgesehen von dem Faktor 3/2, der durch Mittelbildung eingeht, sind die Werte von $\bar{r}$ für

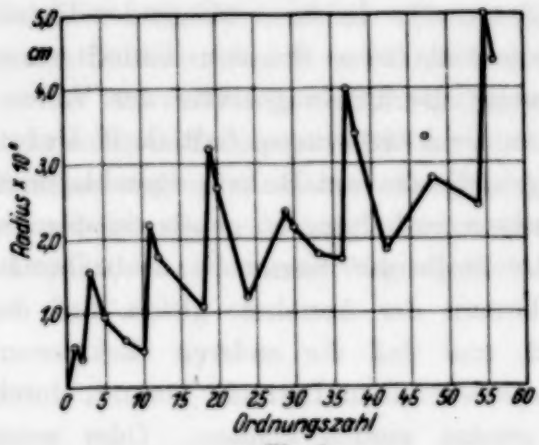


Fig. 1.

* L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927, März.
** I. Waller, ZS. f. Phys. **38**, 635, 1926.

$l = 0$, wie sich aus (5) ergibt, mit denen der alten Theorie identisch, weichen aber für $l \neq 0$ etwas davon ab. In der letzten Spalte der Tabelle stehen die Werte für $\bar{r}$, die man nach der Gleichung der alten Quantentheorie

$$\bar{r} = (3/2) \cdot (a_0/Z)\,[n^2 - k^2/3] \qquad (6)$$

erhält, wenn man $\overline{Z}$ statt Z und $\overline{n^2}$ an Stelle von n^2 benutzt. Alle Werte für $\bar{r}$ sind ohne den Faktor 3/2 gegeben.

	Neue Quantentheorie. Werte für $r \cdot 10^8$, jeweils nach der Methode berechnet, die durch die Bezeichnung am Kopf jeder Spalte angegeben ist.			Alte Quantentheorie. Werte der Atomradien $\cdot 10^8$, nach der durch die Bezeichnung am Kopf jeder Spalte angegebenen Methode berechnet.			
	Z_{eff}	n_{eff}	$\bar{Z}$ und $\overline{n^2}$	Z_{eff}	n_{eff}	$\bar{Z}_{eff}$ und $\overline{n^2}$	$\bar{Z}$ und $\overline{n^2}$
H	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,36
He	0,39	0,29	0,35	0,39	0,29	0,35	0,196
Li	1,68	1,33	1,53	1,68	1,33	1,53	1,37
B	1,16	0,536	0,93	1,40	0,89	1,19	0,63
O	0,88	0,176	0,64	1,06	0,53	0,88	0,41
Ne	0,68	?	0,48	0,82	0,31	0,68	0,29
Na	2,57	1,40	2,16	2,57	1,40	2,16	2,04
Mg	2,12	0,95	1,75	2,12	0,95	1,75	1,65
A	1,38	0,116	1,08	1,50	0,47	1,25	0,91
K	3,85	1,74	3,19	3,85	1,74	3,19	3,08
Ca	3,21	1,19	2,66	3,21	1,19	2,66	2,57
Cr	1,76	0,01	1,19	2,3	1,07	1,87	0,85
Cu	2,80	0,92	2,33	2,80	0,92	2,33	2,24
Zn	2,56	0,77	2,15	2,56	0,77	2,15	2,07
As	2,21	0,27	1,79	2,30	0,62	1,94	1,64
Kr	2,10	0,21	1,71	2,20	0,56	1,86	1,57
Rb	4,82	1,74	4,00	4,82	1,74	4,00	3,91
Sr	4,04	1.26	3,40	4,04	1,26	3,40	3,32
Mo	2,49	?	1,84	2,90	0,97	2,38	1,58
Ag	3,99	1,19	3,35	3,99	1,19	3,35	3,26
Cd	3,27	0,80	2,79	3,27	0,80	2,79	2,72
Xe	2,70	0,30	2,40	2,95	0,65	2,53	2,27
Cs	5,92	1,83	4,97	5,92	1,83	4,97	4,89
Ba	5,14	1,38	4,35	5,14	1,38	4,35	4,28

Die für Ne und Mo benutzten Ionisierungspotentiale sind 22,8 bzw. 7,35; sie führen zu negativen Werten in der dritten Spalte.

Man sieht aus Fig. 1, die nach den in der vierten Spalte gegebenen Werten gezeichnet ist, daß die Atomradien eine deutliche Periodizität mit gut entwickelten Maxima, die bei den Alkalien liegen, zeigen. Man sieht auch, daß die Werte aus zwei Komponenten zusammengesetzt sind — einer periodischen und einer der Ordnungszahl proportionalen.

Gleichungen der Elektronentheorie und die Diracsche Wellenmechanik.

Von **N. R. Sen** in Calcutta.

(Eingegangen am 25. September 1930.)

Aus den Diracschen Wellengleichungen werden Impuls- und Energiegleichung für die Bewegung eines Elektrons mit Relativitätskorrektion abgeleitet. Auch der Ausdruck für die Lorentzkraft wird gefunden. Die Ergebnisse sind von der Wahl irgendwelcher spezieller Formen der Diracschen Matrizen α_1, α_2, α_3 und α_4 unabhängig, solange diese selbstadjungiert sind.

1. Nach der Wellenmechanik spielt das Elektron die doppelte Rolle von Welle und Korpuskel. Die Gesetze der Korpuskelmechanik lassen sich rückwärts aus der Wellenauffassung des Elektrons ableiten, wenn die korpuskularen Größen als die wellenmechanischen Mittel entsprechender Größen, die mit der Welle verknüpft sind, konstruiert werden. Auf diese Weise können die klassischen Gesetze des linearen und Drehimpulses und das Energieprinzip der Korpuskelmechanik sämtlich auf Grund der Schrödingerschen Wellengleichung* aufgebaut werden. Dagegen ist das relativistische Verhalten des Elektrons vollständig durch das Diracsche Vier-Gleichungensystem bestimmt, in dem vier ψ-Funktionen auftreten. Die Doppelrolle des Elektrons ist auch hier wesentlich, und es treten sogar zwei getrennte Geschwindigkeitsoperatoren $\dot{x}$ und P auf, zur Unterscheidung zwischen seiner Wellen- und seiner Teilchengeschwindigkeit**. Es ist der Zweck dieser Arbeit, zu zeigen, daß wir aus den Diracschen Gleichungen die Teilchengleichungen erhalten können, diesmal aber in der relativistischen Abänderung. Durch eine Mittelwertsbildung bezüglich der ψ-Funktionen erhalten wir nicht nur die Impuls- und Energiegleichungen, sondern auch den üblichen Ausdruck für die Lorentzkraft.

Die Diracsche Wellengleichung lautet:

$$(P_0 + \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + \alpha_4 m_0 c)\ \psi = 0, \tag{1}$$

wo

$$P_k = p_k + \frac{e}{c} A_k = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c} A_k \cdots (k = 1, 2, 3),$$

$$P_0 = p_0 - \frac{e}{c} A_0 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{c\,\partial t} - \frac{e}{c} A_0$$

---

* A. E. Ruark, Phys. Rev. **31**, 533, 1928; P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **45**, 455, 1927; A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 283–294.

** V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

und $-e$ die Ladung des Elektrons ist. Wir schreiben uns auch die Matrizen α_1, α_2, α_3, α_4 auf:

$$\alpha_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\alpha_3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \alpha_4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Die Matrizengleichung (1) entspricht vier Differentialgleichungen; wollen wir diese hinschreiben, so betrachten wir ψ in der Gleichung als eine Spaltenmatrix mit den Elementen ψ_1, ψ_2, ψ_3 und ψ_4. Wollen wir dieselben Gleichungen mit ψ als Reihenmatrix $[\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4]$ schreiben, so müssen wir (1) durch

$$(P_0 \tilde{\psi} + P_1 \tilde{\psi} \tilde{\alpha}_1 + P_2 \tilde{\psi} \tilde{\alpha}_2 + P_3 \tilde{\psi} \tilde{\alpha}_3 + m_0 c \tilde{\psi} \tilde{\alpha}_4) = 0 \qquad (1')$$

ersetzen, wo im allgemeinen $\tilde{A}$ (die transponierte Matrix von A genannt) die Matrix bedeutet, die man aus A erhält, wenn man ihre Reihen zu Spalten macht, so daß $\tilde{\psi}$ die oben erwähnte Reihenmatrix ist. Dies folgt unmittelbar aus der Überlegung, daß zum Aufbau der transponierten Matrix für das Produkt zweier Matrizen die folgende Regel benutzt werden muß:

$$\widetilde{AB} = \tilde{B}\tilde{A}.$$

Wir bemerken zunächst, daß aus der Operatorgleichung

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} - \frac{2\pi i}{h}[HF]$$

mit

$$H = eA_0 + c(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + m_0 c \alpha_4)$$

folgt:

$$\dot{x} = \dot{x}_1 = c\alpha_1, \quad \dot{y} = \dot{x}_2 = c\alpha_2, \quad \dot{z} = \dot{x}_3 = c\alpha_3. \qquad (2)$$

Diese drei Geschwindigkeitskomponenten müssen als die Wellengeschwindigkeit des Elektrons gedeutet werden; sie ist in der Diracschen Theorie gleich c, während die Teilchengeschwindigkeit durch die drei Raumkomponenten P_1, P_2, P_3 der vierdimensionalen Geschwindigkeit* dar-

* V. Fock, l. c. Schreibt man

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{dx_k}{ds} \cdot \frac{ds}{dt} \quad (k = 1, 2, 3),$$

gestellt wird. Für die Bildung der elektrischen Stromdichte müssen wir jedoch die erstere Reihe von Geschwindigkeiten benutzen, da

$$j_k = c\,\tilde{\psi}^*\,\alpha_k\,\psi \cdots (k = 1, 2, 3). \tag{3}$$

Die Bezeichnung $\tilde{\psi}^*$ wird benutzt, weil diese Matrix aus einer einzigen Reihe besteht, während ψ eine Spaltenmatrix ist.

2. Die klassischen Komponenten des dreidimensionalen Impulses M_k $(k = 1, 2, 3)$ werden folgendermaßen gebildet:

$$M_k = m_0\,v_k = m_0\,\dot{x}_k. \tag{4}$$

Die relativistische Energiegleichung des Teilchens lautet:

$$P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 + m_0^2\,c^2 = \frac{\varepsilon^2}{c^2} \tag{5}$$

und die Newtonschen Gleichungen lassen sich in der relativistischen Mechanik

$$\dot{P}_k = e\,\mathrm{grad}_k\,A_0 \cdots (k = 1, 2, 3) \tag{6}$$

schreiben.

Bewegt sich das Elektron sowohl in elektrischen wie auch in magnetischen Feldern, so muß die rechte Seite durch die Lorentzkraft auf das Elektron ersetzt werden:

$$\dot{P}_k = -\,e\,\mathfrak{E}_k - \frac{e}{c}\,[v\,H]_k \cdots (k = 1, 2, 3), \tag{6'}$$

wo

$$\mathfrak{E}_k = -\,\mathrm{grad}_k\,A_0 - \frac{1}{c}\,\dot{A}_k, \quad H = \mathrm{rot}\,A.$$

Die wellenmechanischen Mittel der Koordinate x_k und der Geschwindigkeit v_k sind

$$\bar{x}_k = \int \tilde{\psi}^*\,x_k\,\psi\,dV \tag{7}$$

bzw.

$$\begin{aligned} \bar{v}_k &= \int \tilde{\psi}^*\,\dot{x}_k\,\psi\,dV, \\ &= c\int \tilde{\psi}^*\,\alpha_k\,\psi\,dV, \end{aligned} \tag{8}$$

welch letztere Gleichung mit der Definition der Stromdichte (3) übereinstimmt, die das elektrische Moment darstellt.

---

so wird die Analogie mit der gewöhnlichen Mechanik deutlich, da dx_k/ds $(k = 1, 2, 3)$ die drei Richtungskosinusse sind, deren Rolle in der Diracschen Theorie bekanntlich von den Matrizen α_1, α_2 und α_3 gespielt wird. ds/dt ist die Wellengeschwindigkeit, die in der Diracschen Theorie gleich c ist, deren Komponenten natürlich keine Bedeutung haben, obgleich die formale Analogie zur klassischen Mechanik besteht.

Das wellenmechanische Mittel oder die korpuskulare Gleichung, die (4) entsprechen würde, müßte

$$\overline{M_k} = m_0 \bar{v}_k = m_0 \dot{\bar{x}}_k \cdots (k = 1, 2, 3) \tag{4'}$$

lauten. Durch Differenzieren von (7) erhalten wir

$$\dot{\bar{x}}_k = \int (\dot{\bar{\psi}}^* x_k \psi + \bar{\psi}^* x_k \dot{\psi})\, dV;$$

das x_k unter dem Integral bedeutet eine Koordinate, keine Matrix. Substituieren wir $\dot{\bar{\psi}}^*$ und $\dot{\psi}$ aus (1) und (1') (wobei $A_1 = A_2 = A_3 = 0$ gesetzt wird), so haben wir

$$\dot{\bar{\psi}}^* \psi + \bar{\psi}^* \dot{\psi} = \left\{ -2\pi i \frac{e}{h} A_0 \bar{\psi}^* + 2\pi i \frac{c}{h} (p_1^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_1^* + p_2^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_2^* + p_3^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_3^* + m_0 c \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_4^*) \right\} \psi$$

$$+ \bar{\psi}^* \left\{ 2\pi i \frac{e}{h} A_0 \psi - 2\pi i \frac{c}{h} (\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 m_0 c) \right\} \psi.$$

Da nun

$$p_k^* = -p_k, \quad \bar{\alpha}_k^* = \alpha_k \cdots (k = 1, 2, 3, 4),$$

ist

$$p_k^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_k^* \psi - \bar{\psi}^* \alpha_k p_k \psi = -(p_k \bar{\psi}^* \alpha_k \psi + \bar{\psi}^* \alpha_k p_k \psi)$$

$$= -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{\psi}^* \alpha_k \psi) \cdots (k = 1, 2, 3).$$

Setzen wir dies in das obige Integral für $\dot{x}_k$ ein und transformieren es in Oberflächen- und Volumenintegrale, so haben wir

$$\dot{\bar{x}}_k = c \int \bar{\psi}^* \alpha_k \psi\, dV + \text{Oberflächenintegrale}.$$

Die Oberflächenintegrale verschwinden, wenn die Grenzfläche sich im Unendlichen befindet, wo alle ψ-Funktionen Null sind. Hierdurch ist (4') bewiesen.

Das wellenmechanische Mittel der Impulskomponente p_k ist

$$\bar{p}_k = \int \bar{\psi}^* p_k \psi\, dV. \tag{9}$$

Nun gilt

$$\overline{p^2 + m_0^2 c^2} = \int \bar{\psi}^* (p^2 + m_0^2 c^2) \psi\, dV.$$

und

$$\overline{\varepsilon^2} = \int \bar{\psi}^* (c P_0)^2 \psi\, dV.$$

Aber es ist

$$P_0^2 = (\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + m_0 c \alpha_4)(\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + m_0 c \alpha_4)$$

$$= p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m_0^2 c^2 = p^2 + m_0^2 c^2,$$

da

$$\alpha_i \alpha_k p_i p_k + \alpha_k \alpha_i p_k p_i = 0.$$

Das (5′) entsprechende Energiegesetz

$$\overline{p^2} + m_0^2 c^2 = \frac{\overline{\varepsilon^2}}{c^2}$$

ist damit bewiesen.

Durch Differenzieren von (9) erhalten wir

$$\dot{\bar{p}}_k = \int (\dot{\bar{\psi}}^* p_k \psi + \bar{\psi}^* p_k \dot{\psi})\, dV.$$

Setzen wir z. B. $k = 1$, so wird der Integrand gleich

$$\Big\{ - 2\pi i \frac{e}{h} A_0 \bar{\psi}^* + 2\pi i \frac{c}{h} (p_1^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_1^* + p_2^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_2^* + p_3^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_3^* + m_0 c \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_4^*) \Big\} p_1 \psi + \bar{\psi}^* p_1 \Big(2\pi i \frac{e}{h} A_0 \psi - 2\pi i \frac{c}{h} (\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + m_0 c \alpha_4) \psi \Big). \tag{a}$$

Die Glieder mit A_0 geben $e \operatorname{grad}_x A_0$; die mit α_4 verschwinden und es werden drei andere Termpaare und entsprechende Integrale wie

$$\int (p_1^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_1^* p_1 \psi - \bar{\psi}^* p_1 \alpha_1 p_1 \psi)\, dV$$
$$= - \int (p_1 \bar{\psi}^* \alpha_1 p_1 \psi + \bar{\psi}^* p_1 \alpha_1 p_1 \psi)\, dV$$

auftreten.

Nun bedeutet p_1 Differentiation nach x_1 und wenn wir das erste Glied in ein Oberflächen- und Volumenintegral verwandeln, so wird aus dem letzteren

$$\int \bar{\psi}^* p_1 \alpha_1 p_1 \psi\, dV,$$

während das Oberflächenintegral verschwindet. Das Volumenintegral hebt sich gegen das zweite Glied des Integrals. Auf diese Weise verschwinden alle die drei Termpaare bei der Integration. Schließlich erhalten wir

$$\dot{\bar{p}}_k = \int \psi^* (-e) (- \operatorname{grad}_k A_0) \psi\, dV, \tag{6′}$$

als wellenmechanisches Mittel von (6).

Schließen wir das magnetische Feld in das System A_1, A_2, $A_3 \neq 0$ ein, so muß in (9) p_k durch P_k ersetzt werden. Wir haben dann

$$\dot{\bar{P}}_1 = \int (\dot{\bar{\psi}}^* P_1 \psi + \bar{\psi}^* P_1 \dot{\psi})\, dV + \int \bar{\psi}^* \frac{e}{c} \dot{A}_1 \psi\, dV. \tag{10}$$

Beim Auswerten des ersten Integrals ergibt sich wie oben $\operatorname{grad}_x A_0$ und außerdem zwei Integralpaare der Art

$$2\pi i \frac{c}{h} \int (P_2^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_2^* P_1 \psi - \bar{\psi}^* P_1 P_2 \alpha_2 \psi)\, dV.$$

Partielle Integration liefert aber

$$\int P_2^* \bar{\psi}^* \bar{\alpha}_2^* P_1 \psi\, dV = \int \bar{\psi}^* P_2 P_1 \alpha_2 \psi\, dV$$

und da

$$P_1 P_2 - P_2 P_1 = \frac{eh}{2\pi i c} H_z$$

ist, ist dies Integral gleich

$$-e \int \bar{\psi}^* \alpha_2 H_z \psi \, dV = -\frac{e}{c} \int \bar{\psi}^* (\dot{x}_2 H_z) \psi \, dV.$$

Auf dieselbe Art geben die Glieder mit $P_1 P_3$

$$\frac{e}{c} \int \bar{\psi}^* (\dot{x}_3 H_y) \psi \, dV,$$

während diejenigen, die nur P_1 enthalten, beim Integrieren verschwinden. Setzen wir also

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} A_0 - \frac{1}{c} \dot{A}, \quad H = \operatorname{rot} A$$

und

$$v = (\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3) = c(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3),$$

so wird aus der rechten Seite von (10)

$$\int \bar{\psi}^* F_x \psi \, dV,$$

wo

$$F = -e\mathfrak{E} - \frac{e}{c}[v H],$$

die Lorentzkraft des Elektrons ist. Damit ist die Gleichung (6′) der Elektronentheorie verifiziert.

Auf genau die gleiche Weise können wir die Arbeit-Energieformel der relativistischen Mechanik

$$\frac{d}{dt} \cdot \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = -e(\mathfrak{E} v) \tag{11}$$

in der Form

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi}^* (-P_0) \psi \, dV = -\frac{e}{c} \int \bar{\psi}^* (\mathfrak{E} v) \psi \, dV \tag{11′}$$

wieder herstellen. Man muß die negative vierte Komponente $-P_0$ benutzen, weil beim Hinschreiben der Diracschen Gleichung aus der analogen relativistischen Gleichung $-mc$ durch P_0 ersetzt werden muß.

Die vorstehenden Ergebnisse deuten auf die enge Beziehung des Diracschen Elektrons zu einem geladenen Teilchen, das die Gesetze der Elektronentheorie mit den relativistischen Änderungen befolgt.

Es sei besonders bemerkt, daß bei den obigen Beweisen keine Annahme über irgendeine besondere Form der Diracschen Matrizen α_1, α_2, α_3, α_4

notwendig ist, außer daß sie selbstadjungiert oder hermitisch sein müssen. Meist werden beim Aufschreiben der Stromdichten (3) die von Dirac gegebenen und hier als Gleichung (1) angeführten speziellen Werte für diese Matrizen benutzt. Dies scheint aber nicht notwendig zu sein, da wir die Stromdichten durch (3) definieren und zeigen können, daß ohne die Annahme einer speziellen Form für α_1, α_2, α_3, α_4 die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{dt} + \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial}{\partial x_k} (\tilde{\psi}^* \alpha_k \psi) = 0$$

erfüllt ist. Zunächst ist

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = (\dot{\tilde{\psi}}^* \psi + \tilde{\psi}^* \dot{\psi})$$

$$= 2\pi i \frac{c}{h} \sum_{k=1}^{3} (P_k^* \tilde{\psi}^* \tilde{\alpha}_k^* \psi - \tilde{\psi}^* \alpha_k P_k \psi).$$

Nach (a) verschwinden alle anderen Glieder. Setzen wir

$$\tilde{\alpha}_k^* = \alpha_k, \quad P_k = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c} A_k,$$

so finden wir, daß die Summe sich auf

$$\Sigma \left\{ -c \left(\frac{\partial \tilde{\psi}^*}{\partial x_k} \alpha_k \psi + \tilde{\psi}^* \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) \right\} = \Sigma \left\{ -c \cdot \frac{\partial}{\partial x_k} (\tilde{\psi}^* \alpha_k \psi) \right\}$$

reduziert, so daß die Kontinuitätsgleichung erfüllt ist.

Calcutta, University College of Science, 92, Upper Circular Road.

Zur Diracschen Theorie von Protonen und Elektronen.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1930.)

In der vorliegenden Mitteilung werden einige scheinbare Schwierigkeiten der Theorie von Dirac besprochen und gezeigt, daß aus dieser Theorie die Existenz einer oberen Grenze für die Energie eines Quants folgt, was der Verfasser schon früher in anderer Weise festgestellt hat. Ebenso folgt aus der Theorie von Dirac, daß jede Bewegung zeitlich gequantelt werden kann, worauf früher G. Beck hingewiesen hat.

Kürzlich hat Dirac eine einheitliche Theorie von Protonen und Elektronen vorgeschlagen*, durch welche einige Ergebnisse der Arbeit von G. Beck** und einiger Arbeiten von mir*** erklärt oder wenigstens anschaulich illustriert werden können.

Die Grundidee von Dirac kann mit dem Schema in Fig. 1 erläutert werden. X sei hier eine beliebige Raumkoordinate und E sei die gesamte Energie eines Elektrons. Aus der Formel

$$E = \frac{m_0 c^2}{\pm \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

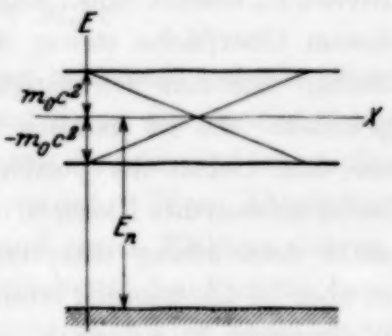


Fig. 1.

ist ersichtlich, daß alle Werte von E möglich sind, welche den Ungleichungen

$$E > m_0 c^2$$

und

$$E < -m_0 c^2$$

genügen.

Zwischen diesen Energieniveaus liegt eine „verbotene" Zone, in welcher sich kein Elektron befinden kann. Nun müssen die meisten Elektronen sich auf dem niedrigst-möglichen Niveau befinden. Es seien alle möglichen Zustände in allen Elementarzellen des Raumes bis zum Niveau E_n durch Elektronen besetzt. Dabei müssen gemäß den thermodynamischen Gesetzen

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 360, 1930.
** Gottfried Beck, ZS. f. Phys. **53**, 675, 1929.
*** G. I. Pokrowski, ebenda **51**, 730, 737, 1928.

die oberen Elektronen sich im allgemeinen auf einem und demselben Niveau befinden. Man wird hier also eine Art von Flüssigkeitsoberfläche unter Wirkung von Gravitation haben. Nur ganz selten können auf der Oberfläche Lücken vorkommen, die nach Dirac nichts anderes als Protonen sind. Die entsprechenden Elektronen müssen dann durch Strahlungsabsorption (oder auch anders) in das Gebiet der positiven Energie gehoben sein, da *im Gebiet der negativen Energie (zwischen den Niveaus* $-m_0c^2$ *und* E_n*) keine stabilen Quantenzustände bekannt sind.* Im Gebiet der positiven Energie können dagegen diese Elektronen in gewissen stabilen Zuständen existieren.

Im Gebiet der negativen Energie müssen die Elektronen die Eigenschaft haben, nur dann in einem stabilen Zustande sich zu befinden, falls alle niedrigeren Quantenzustände mit Elektronen besetzt sind. Die gesamte Zahl der niedrigsten Quantenzustände und die gesamte Zahl von Elektronen steht nun in einem solchen Verhältnis, daß nahezu alle Plätze bis zum Niveau E_n besetzt sind. Man hat hier also eine Art von „Elektronenozean", dessen Oberfläche streng definiert ist*, obwohl die „Tiefe" unbekannt bleibt. Auf eine Schwierigkeit der Theorie von Dirac hat Tamm** hingewiesen. Es ist nämlich relativ sehr wahrscheinlich, daß ein Elektron aus dem Gebiet der positiven Energie bis zum Niveau E_n herunterfällt. Dabei müssen dies Elektron und das entsprechende Proton sich neutralisieren unter Aussendung entsprechender Strahlung. Eine solche Erscheinung ist aber im allgemeinen erfahrungsgemäß sehr wenig wahrscheinlich. Dieser Widerspruch ist jedoch nur ein scheinbarer und zwar aus folgenden Gründen:

1. Der Impulssatz fordert, daß bei dem genannten Prozeß wenigstens zwei gleiche Strahlungsquanten emittiert werden. Das könnte aber nur dann möglich sein, falls ein entsprechendes Energieniveau zwischen m_0c^2 und E_n zu finden wäre. Es ist leicht zu zeigen, daß dies Niveau E_x sich im Gebiet der negativen Energie befinden müßte. Man hat nämlich im einfachsten Falle:

$$+\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}-E_n=2\left(+\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}-E_x\right);$$

dabei ist

$$E_n=-M_0c^2,$$

* Es ist klar, daß $E_n=-M_0c^2$ sein muß, wobei M_0 die Protonenmasse bedeutet.

** Ig. Tamm, ZS. f. Phys. **62**, 545, 1930.

wo M_0 die Ruhemasse des Protons bedeutet. Daraus folgt

$$\frac{\left(+\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}-M_0\right)c^2}{2}=E_x<0,$$

da $M_0>\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ ist, falls die Geschwindigkeit des Elektrons nicht zu groß wird*. Da im negativen Gebiet aber keine stabilen Zustände bekannt sind, so ist der beschriebene Prozeß unmöglich.

2. Damit eine beschriebene Vereinigung von Protonen und Elektronen möglich wäre, ist gemäß dem Gesagten eine Zusammenwirkung von mehr als zwei Teilchen nötig. Eine solche Zusammenwirkung könnte sich relativ sehr wahrscheinlich in den Atomkernen vollziehen. Dann könnte ein Strahlungsquant

$$h\nu \geqq m_0 c^2 - E_n = (m_0 + M_0)c^2$$

emittiert werden. Ein solches Quant wäre aber *prinzipiell unbeobachtbar. Dies Quant könnte ein jedes Elektron vom Niveau E_n in das positive Gebiet heben.* Da die Zahl der Elektronen auf dem Niveau E_n sehr groß ist, müßte das genannte Quant sehr schnell absorbiert werden. Diese Absorption würde wieder zur Bildung von einem Proton und einem Elektron führen. Man könnte dabei also nur von einer Verschiebung des Protons bzw. Elektrons sprechen. Die genaue Lage des Protons kann aber kaum exakt definiert werden. Somit wird die bei solchen nacheinander folgenden Prozessen entstehende (der Brownschen ähnliche) Bewegung nicht beobachtbar sein.

Aus dem soeben Gesagten folgt, daß alle Quanten, für welche die Ungleichung

$$h\nu \geqq (m_0 + M_0)c^2$$

gilt, sich nicht auf größere Strecken fortpflanzen können und deshalb prinzipiell unbeobachtbar sind. Somit ist hier eine Grenze ν_0 für jede mögliche Frequenz einer Strahlung gesetzt. Es ist also

$$\nu_0 = \frac{(m_0 + M_0)c^2}{h},$$

* Weiter wird ersichtlich sein, daß dieser letzte Fall auch kaum möglich sein kann, da es sehr unwahrscheinlich ist, ein entsprechendes Energiequant zu erhalten.

oder angenähert

$$\nu_0 = \frac{M_0 c^2}{h}.$$

Das ist die Formel, auf welche ich schon vor einiger Zeit hingewiesen habe*.

Nach der Theorie von Dirac muß die Bewegung eines Protons durch den Übergang der Elektronen mit negativer Energie aus einer Elementarzelle in die nächste bedingt sein.

Diese Übergänge müssen wahrscheinlich als Quantensprünge aus einer Elementarzelle in die nächste betrachtet werden. Unter den Dimensionen der Elementarzellen muß man dabei die mittlere Entfernung zwischen zwei Elektronenzentren auf und unter dem Niveau E_n verstehen. Die größte mögliche Geschwindigkeit ist c. Deshalb erhält man für die kürzeste mögliche Zeit zwischen zwei nacheinander folgenden Sprüngen den Zeitabschnitt

$$\Theta = \frac{\lambda_0}{c},$$

wo λ_0 die Dimension einer Elementarzelle bedeutet. Nimmt man an, daß λ_0 gleich dem klassischen Durchmesser des Elektrons ist, so erhält man für Θ einen Wert, der sehr nahe demjenigen von $1/\nu_0$ ist, wie es Beck** zuerst gezeigt hat. Θ hat somit wahrscheinlich die Bedeutung einer universellen Konstante, was schon von mir früher*** hervorgehoben war.

Betrachtet man die Übergänge von Elektronen aus einer Elementarzelle in die nächste als einen Quantensprung, so muß man das Verhältnis v/c (v die Geschwindigkeit des Protons) als die Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Übergangs des Protons bzw. Elektrons in die nächste Elementarzelle während des Zeitabschnittes Θ betrachten. Daraus folgt, daß die Bewegung der Elementarteilchen im allgemeinen sich sprungweise vollzieht, was mit den Ergebnissen von Beck**** übereinstimmt.

Alle genannten Tatsachen können als eine zwanglose und unbedingte Folgerung der Aufnahmen von Dirac betrachtet werden. Es können aber auch viele andere Einzelheiten erdacht werden, welche mit dieser Theorie übereinstimmen, aber keine unbedingten Folgerungen sind. Ich behalte mir vor, weiteres darüber zu berichten.

---

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **51**, 730, 1928. Experimentelle Prüfung der Frage vgl. bei E. Regener, Die Naturwissensch. **17**, 183, 1929.

** G. Beck, l. c.

*** G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **51**, 737, 1928.

**** Gottfried Beck, l. c.

Außerdem ist aus dem beschriebenen Bilde klar, welche Rolle bei der Bewegung die Änderung der Masse spielen muß. Falls ein Proton keine Bewegung ausführt und seine gesamte Masse gleich M_0 ist, muß sich diesem Proton identischer freier Platz zwischen den Elektronen auf dem Niveau E_n befinden. Dabei liegt (vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen) kein Grund vor, daß ein Nachbarelektron aus einer Elementarzelle auf dem Niveau E_n in eine andere auf demselben Niveau übergeht. Hat aber das Proton eine gewisse Energie und ist seine Masse größer als M_0, so muß der entsprechende freie Platz niedriger als E_n liegen.

Dadurch entsteht auch die thermodynamische Möglichkeit, daß entsprechende Elektronen diesen Platz einnehmen werden, was die Bewegung des Protons bedingt*.

Dabei müssen die verschiedenen Kraftfelder, welche die Bewegung von Protonen hervorrufen können, die Fläche E_n so deformieren, daß ein Anstieg in der Richtung der zu erhaltenden Bewegung entsteht. Sonst wäre ja die Bewegung des Protons thermodynamisch unmöglich. Es folgt daraus, daß die Ruhemassen der Protonen, die ja durch die Entfernung zwischen der Nullinie und dem Niveau E_n in Fig. 1 bestimmt werden, an verschiedenen Stellen des Raumes verschieden sein können. Hat man nun eine Gruppe von N Protonen und gleichviel Elektronen, welche aus einem Orte mit dem Gravitationspotential V_1 in einen anderen mit dem Potential V_2 übergehen und dort bleiben, so muß die Beziehung

$$(V_2 - V_1)(M_1 + m_1) N = (M_2 + m_2) c^2 N - (M_1 + m_1) c^2 N$$

bestehen. Hier sind M_1, m_1 und entsprechend M_2 und m_2 die Ruhemassen der Protonen bzw. Elektronen, die dem ersten und zweiten Orte entsprechen. Bei der Bewegung wird ein Teil der potentiellen Energie in kinetische übergehen. Die Anwesenheit der kinetischen Energie wird die Konstanz** der Masse bedingen, obwohl das Niveau E_n sich heben wird. Nur nach der Abbremsung am Ende der Bewegung, wenn diese Energie die Teilchen verläßt, wird ihre Masse sich entsprechend ändern. Daraus folgt:

$$V_2 - V_1 \geqq \left(\frac{M_2 + m_2}{M_1 + m_1} - 1\right) c^2.$$

Bei gegebenem M_1 muß nach dem früher Gesagten

$$M_2 \geqq m_0 \quad \text{und} \quad m_2 \geqq m_0$$

* Ähnlich der Bewegung einer Welle längs der Oberfläche eines Wasserkanals.

** Oder eine Vergrößerung.

sein. Die Werte von M_1 und m_1 können relativ sehr bedeutend sein. Der größte absolute Wert von $V_2 - V_1$ ergibt sich dann, wie schon früher von mir gezeigt war*:

$$V_2 - V_1 = -c^2.$$

Das bedeutet nichts anderes, als daß die Krümmung des Niveaus E_n bei $-m_0 c^2$ eine Grenze hat. Gemäß dem zweiten Satz werden nun die Elementarteilchen am wahrscheinlichsten in solchen Zuständen vorkommen, in denen ihre Energie möglichst klein ist. Im allgemeinsten Falle müßte dabei folgende Änderung der Zahl der Teilchen bei der Verkleinerung der Energie um $-dE$ beobachtet werden**:

$$dn = -A\,n\,dE = -B\,n\,dM.$$

Hier ist n die Teilchenzahl, M die Teilchenmasse und A und B sind Konstante. Daraus ergibt sich

$$\lg \frac{n_1}{n_2} = D(M_2 - M_1),$$

wo n_1 und n_2 die Zahlen der Teilchen mit den Massen M_1 und M_2 bedeuten. Diese Formel ist nichts anderes als ein sehr allgemeiner Fall der bekannten Beziehung zwischen Gasdichte und Potential in einem Kraftfelde (z. B. im Gravitationsfeld). Alles das stimmt gut mit dem Experiment überein.

Am bequemsten können die genannten Beziehungen durch Vergleich zwischen Atomhäufigkeit im Kosmos und dem Massendefekt der Protonen in den Kernen entsprechender Atome illustriert werden. Der Massendefekt ist bekanntlich gleich

$$\Delta H = \frac{M_2 - M_1}{M_2}$$

(M_2 Masse des freien Protons, M_1 Masse desselben im Kern). Deshalb muß ΔH proportional $\lg n_1/n_2$ sein. Hier ist n_1/n_2 die relative Menge oder annähernd die relative Häufigkeit der Atome betreffender Art. Die Werte von $\lg n_1/n_2$ können einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung von Ida und Walter Noddak*** entnommen werden. Bei passender Wahl des Maßstabes müssen dann die Kurven, welche $\lg n_1/n_2$ und ΔH als Funktion der Atomnummer Z in einem Diagramm darstellen, parallel verlaufen. Das ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Werte von $\lg n_1/n_2$ sind hier ein Mittel zwischen entsprechenden Zahlen für die Erdrinde und für Meteorite. Es

---

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **49**, 587, 1928.

** Das gilt selbstverständlich nur für große Systeme und kann nur in statistischem Sinne betrachtet werden.

*** Ida u. Walter Noddak, Die Naturwissensch. **18**, 757, 1930.

ist bemerkenswert, daß mit dieser Kurve eine Kurve für ΔH übereinstimmt, die auf Grund meiner früheren theoretischen Betrachtungen berechnet war*. Die Experimentalwerte von Aston** würden dagegen eine viel größere Diskrepanz zeigen, und zwar für Atomarten mit etwa

$$Z > 30.$$

Dabei sind immer die gemessenen Werte von $\lg n_1/n_2$ kleiner als man erwarten könnte. Etwas Endgültiges ist hier schwer zu sagen, denn von Aston sind nur wenige Elemente untersucht worden, und die Kurve für ΔH kann nur aus wenigen Punkten bestimmt werden. Dagegen kann die theoretische Kurve für ΔH sowie die Kurve für $\lg n_1/n_2$ nach Mittelwerten für fünf bis zehn Elemente konstruiert werden. Würde aber die genannte Diskrepanz reell sein, so könnte das durch die mögliche Zertrümmerbarkeit der Elemente mit $Z > 30$ durch härtere Strahlungsarten*** erklärt werden.

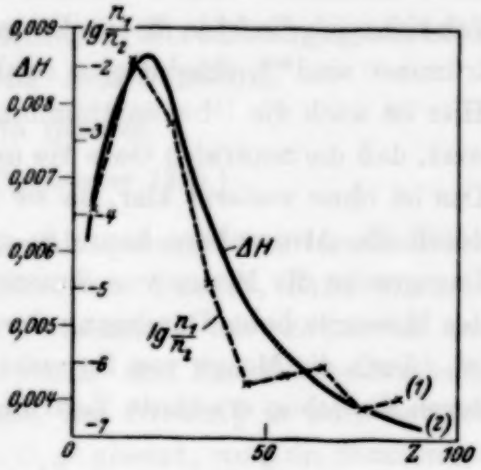


Fig. 2.

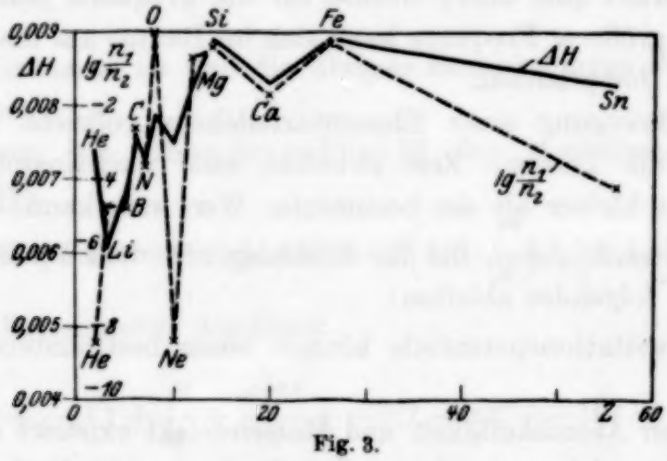


Fig. 3.

Schließlich können auch Zahlen für einzelne Elemente herangezogen werden. In Fig. 3 ist eine ähnliche Zusammenstellung für die häufigsten

---

* ZS. f. Phys. **54**, 724, 1929, Formel (7); diese Formel ist eigentlich nur bis $Z = 50$ gültig.

** F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927.

*** Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **63**, 561, 1930.

Elemente in Meteoriten gegeben. Die Werte von ΔH sind ebenfalls früher von mir berechnet worden*. Da bei der Berechnung von ΔH die Prozesse im kosmischen Raume betrachtet wurden und da die Meteorite wahrscheinlich sich auch direkt in diesem Raume kondensieren und nicht etwa Planetentrümmer sind**, scheint eine solche Zusammenstellung berechtigt zu sein. Hier ist auch die Übereinstimmung befriedigend. Es ist dabei bemerkenswert, daß die neutralen Gase He und Ne eine große Abweichung aufweisen. Das ist ohne weiteres klar, da sie in einem Meteorit nach dem Durchgang durch die Atmosphäre kaum in größerer Menge vorhanden sein können. Dagegen ist die Menge von Sauerstoff sehr groß, was durch die Oxydation des Meteorits beim Durchgang durch die Atmosphäre zwanglos zu erklären ist. Auch die Menge von Sn weist eine Abweichung auf, welche vielleicht durch die schon erwähnte Zertrümmerbarkeit dieses Elements bedingt ist.

Zusammenfassung.

Aus dem Gesagten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Als unbedingte Folgerungen der Theorie von Dirac müssen die Tatsachen angesehen werden:

a) Es existiert eine obere Grenze für die Frequenz jeder Strahlung. Strahlung mit größerer Frequenz kann sich im Raume auf makroskopische Strecken nicht fortpflanzen.

b) Jede Bewegung eines Elementarteilchens vollzieht sich sprungweise, wobei die kürzeste Zeit zwischen zwei nacheinander folgenden Sprüngen nicht kleiner als ein bestimmter Wert sein kann.

2. Aus Betrachtungen, die im Einklang mit dem Bilde von Dirac sind, läßt sich folgendes ableiten:

a) Die Gravitationspotentiale können einen bestimmten Wert nicht überschreiten.

b) Zwischen Atomhäufigkeit und Massendefekt existiert ein einfacher Zusammenhang, welcher experimentell, teilweise quantitativ bestätigt wird.

Die Mehrzahl dieser Tatsachen war früher vom Verfasser in anderer Weise abgeleitet.

Moskau, September 1930.

---

* ZS. f. Phys. **54**, 123, 1929.

** Vgl. z. B. Ida u. Walter Noddak, l. c.

Über die Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes vom Standpunkt der Adsorption.

Von **A. Ganguli** in Benares.

(Eingegangen am 15. September 1930.)

1. Statistisch ist die Plancksche Strahlungsformel von verschiedenen Verfassern abgeleitet worden, insbesondere von Pauli†, Einstein und Ehrenfest††, Bose††† und Kar††††. Anstatt mit Einstein und Ehrenfest anzunehmen, daß die Absorptions- und Emissionswahrscheinlichkeiten gleich $B_a \varrho$ bzw. $A + B_e \varrho$ sind, hat Strum§ in einer neueren Arbeit sie $B_a \varrho + C_a \varrho^2$ bzw. $A + B_e \varrho + C_e \varrho^2$ gesetzt, wo ϱ die Strahlungsdichte bedeutet und A, B und C Konstante sind. So gelangt Strum zu einer Abänderung des Planckschen Gesetzes, nämlich

$$\varrho = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} + \frac{(8\pi)^2 h^2 \nu^6 / T^3 \cdot \beta}{c^6\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}, \tag{1}$$

wo β eine Konstante ist und die übrigen Bezeichnungen ihre übliche Bedeutung haben.

Inzwischen hat Chandrasekhar§§ das statistische Gesetz von Nordheim§§§

$$W\,(\text{Wahrscheinlichkeit}) = f\left(1 \pm \frac{f^*}{A}\right) f_1\left(1 \pm \frac{f_1^*}{A_1}\right)$$

durch den allgemeineren Ausdruck

$$W = (f + af^2 + \cdots)\left(1 \pm \frac{f^*}{A} \pm \frac{af^{*2}}{A} \pm \cdots\right)(f_1 + af_1^2 + \cdots)\left(1 \pm \frac{f_1^*}{A_1} \pm \frac{af_1^{*2}}{A_1} \pm \cdots\right)$$

ersetzt, wo f, f_1, f^*, f_1^* die Zahl der Geschosse vor und nach dem Zusammenstoß bedeuten. A und A_1 bedeuten die Zahl der zu ihnen gehörenden

---

† W. Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 273, 1923.
†† A. Einstein u. P. Ehrenfest, ebenda **19**, 301, 1923.
††† S. N. Bose, ebenda **26**, 178; **27**, 384, 1925.
†††† K. C. Kar, Phys. ZS. **28**, 300, 1927.
§ L. Strum, ZS. f. Phys. **51**, 287, 1929.
§§ S. Chandrasekhar, Phys. Rev. **34**, 1205, 1929.
§§§ L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 689, 1928.

Zellen. So erhält Chandrasekhar unter Vernachlässigung von höheren als quadratischen Gliedern in f den folgenden Ausdruck für f, die Zahl der Quanten im Frequenzgebiet zwischen ν und $\nu + d\nu$:

$$f_\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} - \frac{(8\pi)^2\nu^4 a(d\nu)^2}{c^6\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \tag{2}$$

Gleichung (2) führt nun unmittelbar zu der folgenden Form des Strahlungsgesetzes:

$$\varrho\, d\nu = f_\nu \cdot h\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} - \frac{(8\pi)^2 h\nu^5 a(d\nu)^2}{c^6\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \tag{2a}$$

Später haben Kothari und Mazumdar* die verallgemeinerte Statistik von Saha und Mazumdar dadurch erweitert, daß sie den Einfluß eines in einer bestimmten Zelle vorhandenen Quants auf die a priori-Wahrscheinlichkeit für den Eintritt eines anderen Quants in die Nachbarzelle berücksichtigt haben. Die so abgeleitete Strahlungsformel lautet folgendermaßen:

$$\varrho\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} + \frac{(8\pi)^2 h\nu^5/T^2 \cdot \beta\, d\nu}{c^6\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \tag{3}$$

2. In einer Reihe vor kurzem veröffentlichter Arbeiten haben Kar und Ganguli die Langmuirsche Absorptionsformel** statistisch abgeleitet und dieselbe Methode auch auf die elektrische Adsorption*** ausgedehnt. Ferner wurde gezeigt, daß unter Verwendung der von Kar und Mazumdar**** verallgemeinerten Gibbsschen Statistik diese Methode bei ihrer Anwendung auf Elektronen† zu den bekannten Gleichungen von Saha und Richardson führt. Dies deutet offensichtlich darauf hin, daß man die Erscheinungen der Ionisation und Elektronenemission heißer Körper als Fälle von Elektronenadsorption betrachten kann.

In der vorliegenden Untersuchung wird diese Methode benutzt, um die Plancksche Strahlungsformel sowohl in der ursprünglichen wie in der modifizierten Form abzuleiten.

---

* D. S. Kothari u. R. C. Mazumdar, ZS. f. Phys. **60**, 250, 1930.

** K. C. Kar u. A. Ganguli, Phys. ZS. **30**, 918, 1929; vgl. auch A. Ganguli, Journ. phys. chem. **34**, 665, 1930.

*** K. C. Kar u. A. Ganguli, ZS. f. Phys. **61**, 411, 1930.

**** K. C. Kar u. R. C. Mazumdar, ebenda **55**, 546, 1929.

† K. C. Kar u. A. Ganguli, ebenda **62**, 510, 1930.

3. Da wir es hier mit Strahlung zu tun haben, werden wir die verallgemeinerte Gibbssche Statistik von Kar-Mazumdar in der Bose-Einsteinschen Form verwenden. Betrachten wir ein Gleichgewicht zwischen Quanten im freien und adsorbierten Zustand, welche letztere in der umgebenden Materie gebunden sein sollen. Wir werden wie in der vorangehenden Arbeit (l. c. Anm. † vor. Seite) annehmen, daß im adsorbierten Zustand alle drei Freiheitsgrade verschwunden sind. So haben wir für die Anzahl freier Quanten (l. c.)

$$dn_1 = \frac{N \cdot V}{\Phi} \cdot \frac{1}{e^{\frac{-\psi+u}{kT}} - 1} \Delta\tau_p, \tag{4}$$

wo N die Gesamtzahl der Quanten im freien und adsorbierten Zustand bedeutet, Φ das gesamte Phasenvolumen, ψ die freie Energie pro Quant. Da nun für das Lichtquantengas gilt: $\Delta\tau_p = \frac{4\pi h^3 \nu^2 d\nu}{c^3}$, $u = h\nu$ und $\psi = 0$*, so ergibt sich aus (4)

$$dn_1 = \frac{N}{\Phi} \cdot V \frac{4\pi h^3 \nu^2 d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}. \tag{4a}$$

Die Zahl der Quanten im gebundenen oder adsorbierten Zustand beträgt (l. c.)

$$dn_2 = \frac{N}{\Phi} \frac{1}{e^{\frac{-\psi+u-\alpha}{kT}} - 1} \Delta\tau_p \Delta\tau_q,$$

wo α das Adsorptionspotential pro Quant bedeutet; $\psi = 0$ wie oben. Da nun für die gebundenen Quanten $u = 0$ und $\Delta\tau_p \cdot \Delta\tau_q = h^3$ gilt, so haben wir

$$dn_2 = \frac{N}{\Phi} \cdot \frac{h^3}{e^{-\frac{\alpha}{kT}} - 1}. \tag{5}$$

Wie in der vorigen Arbeit wollen wir $dn_1 = dn_2$ setzen. Damit ergibt sich für die Konzentration der Quanten zwischen den Frequenzen ν und $\nu + d\nu$

$$z = \frac{1}{V} = \frac{4\pi\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\left(e^{-\frac{\alpha}{kT}} - 1\right). \tag{6}$$

---

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 13, 1928.

Unterscheiden wir zwei Polarisationszustände, so erhalten wir für die Gesamtzahl der Quanten pro Volumeneinheit

$$n = 2z = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\left(e^{-\frac{a}{kT}} - 1\right). \tag{7}$$

Nun ist die mittlere Energie eines Quants durch den bekannten Ausdruck

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{8}$$

gegeben. Durch Kombinieren der beiden Gleichungen (7) und (8) haben wir also

$$\varrho\, d\nu = n\bar{\varepsilon} = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}\left(e^{-\frac{a}{kT}} - 1\right). \tag{9}$$

Setzen wir nun das Adsorptionspotential α gleich der Energie $h\nu$ eines Quants, so vereinfacht sich die Gleichung (9) zur Planckschen Strahlungsformel

$$\varrho\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{10}$$

und für die mittlere Zahl der Quanten ergibt sich

$$\bar{n} = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}. \tag{11}$$

4. Wenn wir nun beachten, daß im adsorbierten Zustand, in dem alle Freiheitsgrade unterdrückt sind, die Grenzen der Lage- und Impulskoordinaten durch das Phasenvolumen der Quanten beeinflußt werden, entsprechend der van der Waalsschen b-Korrektion für reale Gase, so gelangen wir zu einer Korrektion der Strahlungsformel, die schon abgeleitet worden ist. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Zahl der Quanten im freien Zustand durch eine solche Korrektion unberührt bleibt. Wir haben daher

$$dn_3 = \frac{N}{\Phi}\,\frac{h^3(1 - \bar{n}\gamma)}{e^{-\frac{a}{kT}} - 1}, \tag{12}$$

wo $\bar{n}$ die mittlere Anzahl Quanten zwischen ν und $\nu + d\nu$ bedeutet und γ die Korrektion für ein einzelnes Quant ist. Durch Kombination der Gleichungen (4a), (12) und (8) haben wir wie in (10)

$$\varrho\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3(1-\bar{n}\gamma)} \cdot \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$= \frac{8\pi h\nu^3(1+\bar{n}\gamma)\, d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}, \quad \text{da } \bar{n}\gamma \text{ klein ist;}$$

$$= \frac{8\pi h\nu^3\, d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} + \frac{(8\pi)^2 h\nu^5 \cdot \gamma\,(d\nu)^2}{c^6\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \tag{13}$$

Man sieht, daß Gleichung (13) den Gleichungen (1), (2a) und (3) der früheren Autoren sehr ähnlich ist. Es ist klar, daß Gleichung (13), so wie sie ist, eine Korrektion in die Rayleigh-Jeanssche Formel einführt. Nehmen wir jedoch mit Strum an, daß die Rayleigh-Jeanssche Formel für hohe Temperaturen gilt, so haben wir

$$\gamma = \frac{\beta}{T^3\, d\nu},$$

wo β eine Konstante ist. Daher reduziert sich Gleichung (13) auf die folgende modifizierte Plancksche Formel:

$$\varrho\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3\, d\nu}{c^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} + \frac{(8\pi)^2 h\nu^5/T^3 \cdot \beta \cdot d\nu}{c^6\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \tag{14}$$

Es sei darauf hingewiesen, daß sich das Korrektionsglied unserer Gleichung (14) von dem Strumschen um den Faktor $h\nu$ unterscheidet. Dies liegt daran, daß wir den Korrektionsfaktor der Zahl der Quanten proportional gesetzt haben und nicht wie Strum der Strahlungsdichte. Man sieht leicht ein, daß es für die Ableitung der Planckschen Strahlungsformel gleichgültig ist, ob wir die Emissions- und Absorptionswahrscheinlichkeiten proportional der Zahl der Quanten oder der Strahlungsdichte (wie bei Einstein-Ehrenfest) setzen. Dagegen ergibt sich ein Unterschied im Proportionalitätsfaktor, wenn es sich um die korrigierte Strahlungsformel handelt. Uns scheint, worauf schon Chandrasekhar hingewiesen hat, die Annahme logischer, daß die Wahrscheinlichkeiten der Zahl der Quanten und nicht der Strahlungsdichte proportional sind.

Erwähnt sei, daß die Gleichung (2a) von Chandrasekhar mit unserer Gleichung (13) identisch wird, wenn man in der Chandrasekharschen

Gleichung $-a$ durch γ ersetzt. Auch wollen wir darauf hinweisen, daß sich unsere Gleichung (14) von der Gleichung (3) von Kothari und Mazumdar um den Faktor $1/T$ im Korrektionsglied unterscheidet. Dies liegt daran, daß sie $\gamma = \beta/T^2 d\nu$ und nicht $\beta/T^3 d\nu$, wie es richtig ist, gesetzt haben. Es ist klar, daß im ersteren Falle ein temperaturunabhängiges Zusatzglied in die Rayleigh-Jeanssche Formel eingeführt wird, was der Strumschen Annahme widerspricht.

Zum Schluß sei gesagt, daß das Korrektionsglied, da es mit $(d\nu)^2$ geht, offenbar für alle praktischen Zwecke zu vernachlässigen ist. Strum sah dies deswegen nicht, weil er nicht das Frequenzgebiet zwischen ν und $\nu + d\nu$ betrachtet hat. Dies ist der Grund dafür, daß er beim Vergleich seines verbesserten Ausdrucks mit den Versuchsergebnissen keine Abweichung bemerken konnte.

Herrn Dr. K. C. Kar bin ich für seinen sehr wertvollen Rat und sein lebhaftes Interesse an dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Physical Chemistry Laboratory, Benares Hindu University, August 1930.

Untersuchungen über konzentrierte Raumladungen (Polarisation) im Kalkspat.

Von **A. Joffé, D. Rojansky, K. Sinelnikov** und Mitarbeitern in Leningrad.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1930.)

Die Eigenschaften der hochvoltigen konzentrierten Polarisation des Kalkspats wurden untersucht. Die Raumladung und deren Verteilung in der dünnen Kathodenschicht wurde durch ein Abschleifverfahren direkt gemessen. Die Raumladung konnte durch einen entsprechend definierten äquivalenten Kondensator vom Plattenabstand d ersetzt werden. Es sind drei Meßmethoden zur Bestimmung von d angegeben und die Bedingungen festgestellt, systematische Fehler zu vermeiden. Die äquivalente Dicke d ist von Exemplar zu Exemplar verschieden und liegt in den Grenzen 0,5 bis 10 μ. Für ein gegebenes Stück hängt d weder vom angelegten Potential und Strom (in gewissen Grenzen), noch von der kristallographischen Richtung, Temperatur, Dauer der Aufladung ab. Die Raumladung verschwindet allmählich durch Diffusion auch dann, wenn kein Rückstrom fließt; bei Zimmertemperatur bedarf es Monate, um die Polarisationsspannung auf diese Weise verschwinden zu lassen Die Bildung der Raumladung führt zu einem Gleichgewichtszustand, dem ein konstanter Reststrom entspricht, der die Leitfähigkeit der Polarisationsschicht mißt. Diese Leitfähigkeit ist sehr viel kleiner als die Leitfähigkeit der üblichen Kalkspatkristalle. Es gibt aber Kristalle (kanadischen Ursprungs), die von Anfang an diese Leitfähigkeit haben. Solche Kristalle zeigen keine Polarisationserscheinungen. Der Versuch einer Erklärung der Raumladung aus einem Gleichgewicht der elektrischen und der Diffusionskräfte führt zu einer Größenordnung der Diffusion, die sich tausendfach von der normalen unterscheidet. Anschließend sind Angaben über 25 weitere Stoffe angeführt.

Das Auftreten einer an der Kathode konzentrierten hochvoltigen Polarisation im Kalkspat wurde zuerst von W. C. Röntgen und dem einen der Verfasser 1907* publiziert. Die darauffolgenden Untersuchungen, die den Mechanismus der Leitfähigkeit von Kristallen betrafen, dauerten bis 1911 und wurden 1923** veröffentlicht. In diesen Veröffentlichungen wurde folgendes festgestellt:

1. Die Abnahme der Stromstärke im Kalkspat bei konstant angelegter Potentialdifferenz sowie der bei Kurzschluß entgegengesetzt fließende Polarisationsstrom sind ausschließlich einer durch den Strom bewirkten Polarisationsspannung P zuzuschreiben, die direkt gemessen wurde. Zieht man diese Polarisation von der angelegten Spannung V ab, so bestätigt

* W. C. Röntgen und A. Joffé, Sitzungsber. d. Münchener Akad. 1907.
** A. Joffé und W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

man mit einer Genauigkeit von 1% das Ohmsche Gesetz in der üblichen Form

$$\frac{V-P}{J} = R, \tag{1}$$

wo J die Stromstärke in dem Moment bedeutet, in dem eine Polarisationsspannung P gemessen wurde. Der Widerstand R ist eine Funktion der absoluten Temperatur T, die in weiten Grenzen durch die Gleichung

$$\log R = A - \frac{B}{T} \tag{2}$$

dargestellt werden kann. $B = 10000$; A ist von Exemplar zu Exemplar verschieden.

2. Es wurde weiter sowohl durch Sondenmessungen wie durch Abschleifen von Schichten an der Anoden- und Kathodenseite festgestellt, daß die Polarisation ihren Sitz an der Kathode hat, in einer Schicht, die einige Wellenlängen des Lichtes nicht überschreitet.

3. Die Polarisationsspannung P steigt bis dicht an die angelegte Spannung an, so daß $\frac{V-P}{V} < 0{,}001$ wird auch dann, wenn V einige tausend Volt beträgt. Es bleibt dabei immer noch ein Reststrom $J_R = \frac{V - P_{max}}{R}$ übrig, der nie ganz verschwindet.

Die abnorm hohen Werte des elektrischen Feldes E in solchen Polarisationsschichten ($E > 10^7$ Volt/cm) und die völlige Gesetzmäßigkeit der Erscheinung machten ein genaueres Studium der Polarisation wünschenswert. In der Tat führte uns die Verfolgung dieser Erscheinungen, die auf mehrere andere Stoffe ausgedehnt wurde, zu der Untersuchung der dünnen dielektrischen Schichten und zur Aufklärung des Durchschlagmechanismus. Die Untersuchung der hochvoltigen Polarisation im Kalkspat, die hier beschrieben werden soll, wurde von einer Gruppe der Mitglieder des Physikalisch-Technischen Instituts in den Jahren 1924 bis 1925 ausgeführt. An der Arbeit haben A. Arsenjeva, B. Hochberg, E. Chalfin, G. Iwanov, V. Kondratjev, P. Lukirsky, A. Rabinowitsch, A. Wenderowitsch teilgenommen.

Sitz und Verteilung der Polarisationsladungen.

Sondenmessungen der Potentialverteilung haben gezeigt, daß bei ausgebildeter Polarisation der gesamte Potentialabfall P auf eine dünne Kathodenschicht beschränkt ist, während im übrigen Teil der Potentialgradient nur sehr klein ist. Bekanntlich ist jede Änderung der Feldstärke

mit einer elektrischen Ladung ϱ verknüpft, die im eindimensionalen Falle durch die Beziehung

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -4\pi\varrho$$

gegeben ist. Die Kathodenschicht muß folglich der Sitz einer positiven elektrischen Ladung sein. Über die Gesamtmenge dieser Ladung konnte man eine Schätzung gewinnen, indem man die Elektrizitätsmenge Q maß, die bis zur Entstehung einer Spannung P durch den Kristall gegangen war. Nimmt man an, daß die durch den Kristall wandernde Ladung in einem Abstand d von der Kathode haltmacht und zur Ladung eines nun entstehenden Kondensators von einer Kapazität C dient, so haben wir pro Quadratzentimeter der Kathodenfläche:

$$C = \frac{\varepsilon}{4\pi d} = \frac{Q}{P}. \tag{3}$$

Eine solche Schätzung ergibt für d Werte von $(1-5)\,\mu$.

Nun sind die dieser Rechnung zugrunde liegenden Annahmen roh und willkürlich. Es war wünschenswert, die Ladungsverteilung an der Kathode direkt zu messen. Eine solche Messung wurde zunächst von P. Lukirsky* und dann genauer von K. Sinelnikov** nach der Abschleifmethode ausgeführt. P. Lukirsky konnte bereits 1923 feststellen, daß die Dicke der geladenen Schicht ein bis zwei Wellenlängen des grünen Lichtes nicht übersteigt. K. Sinelnikov war dann imstande, die Ladungsverteilung innerhalb dieser dünnen Schicht noch auszumessen. Die Methode bestand in dem sukzessiven Abschleifen von dünnen Schichten auf der Kathodenseite und in einer gleichzeitigen Messung der in der Kathodenschicht zurückgebliebenen Potentialdifferenz.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß das Polieren mit Krokuspulver auf Nickelplatten keine nennenswerte Elektrisierung erzeugt.

Weiter mußte eine Ladungszerstreuung durch Strom oder Diffusion während des Versuchs vermieden werden. Beide Erscheinungen werden bei tiefen Temperaturen stark verlangsamt. Der Rückstrom konnte außerdem durch eine in der Fig. 1 angegebene Schaltung ausgeschaltet werden.

Der Kristall K wurde nämlich an einer mit Bernstein isolierten Fassung F befestigt und an einer Nickelplatte poliert. Die Fassung F hielt man potentiometrisch auf einem solchen Potential P, daß das mit

---

* A. Joffé, Congrès Solvay 1924.

** A. Joffé, K. Sinelnikov, B. Hochberg, Journ. d. russ. Phys. Ges. 1926, S. 105.

der Nickelplatte verbundene Elektrometer E dauernd das Potential 0 anzeigte. Die Spannung P maß dann die Polarisationsspannung. Während des Schleifens wurde die Dicke entweder durch Interferenz oder mit einem genauen Zeissschen Dickenmesser gemessen. Bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln konnte eine Genauigkeit von 0,25 μ erzielt werden. Die Polarisation wurde gewöhnlich bei ungefähr 100° C gebildet, der Kristall unter Spannung abgekühlt, dann bei Zimmertemperatur untersucht.

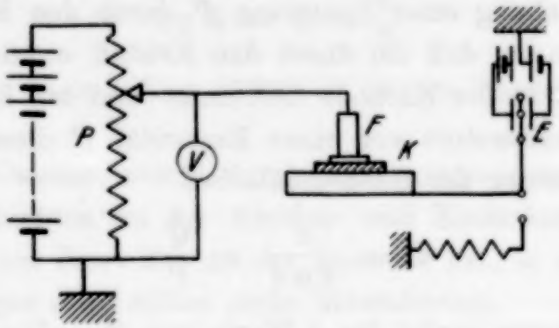


Fig. 1.

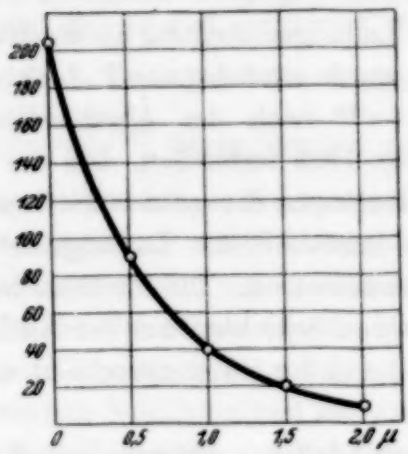


Fig. 2.

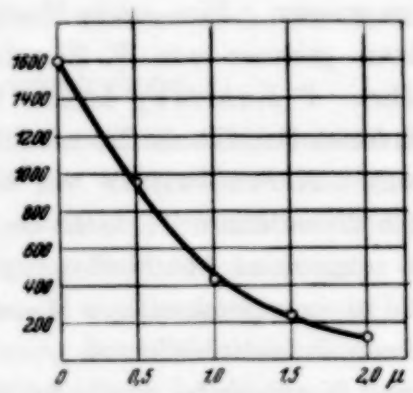


Fig. 2a.

Die Kurven Fig. 2 und 2a geben die so gemessene Potentialverteilung bei Polarisationsspannungen von 200 und 1600 Volt. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß wir es mit einer räumlich verteilten Ladung zu tun haben. Nehmen wir in der Tat an, die gesamte Ladung e würde in einer Ebene im Abstand d von der Kathode konzentriert, und bezeichnen wir mit x die Dicke der abgeschliffenen Schicht, so würde für das Potential V als Funktion von x die Beziehung

$$V = V_0 \frac{d - x}{d} = V_0 \left(1 - \frac{x}{d}\right) \tag{4}$$

gelten, die einem geradlinigen Potentialabfall der Kurve $V = f(x)$ entspricht.

Nehmen wir die Ladungsverteilung so, daß die Ladungsdichte in einer Schicht von der Dicke d konstant ist und im übrigen Teil gleich 0, so erhalten wir

$$V = V_0\left(1 - \frac{x}{d}\right)^2 \tag{5}$$

eine Parabel, die im Abstand $x = \frac{d}{4}$ den Wert $V \leqq \frac{V_0}{2}$, im Abstand $x = \frac{d}{2}$ $V = \frac{V_0}{4}$ ergibt.

Der tatsächliche Potentialabfall ist noch steiler und kann durch die Formel

$$V = V_0 e^{-\alpha x} \tag{6}$$

wiedergegeben werden, wie aus der logarithmischen Darstellung zweier Messungen (Fig. 3) hervorgeht.

Halten wir an dieser logarithmischen Form fest, so hätten wir für die Ladungsdichte ϱ die Beziehung

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\alpha x}. \tag{7}$$

Wenn die Experimente auch nicht ausreichen, die genaue Form der Gleichung $\varrho = f(x)$ anzugeben, so steht jedenfalls fest, daß die Ladungsdichte mit dem Abstand x abnimmt.

Eine nach der Formel (7) räumlich verteilte Ladung kann durch eine im Abstand d konzentrierte Schicht ersetzt werden, die gegenüber der Kathode dieselbe Kapazität hat. Es ist leicht einzusehen, daß

$$d = \frac{1}{\alpha}. \tag{8}$$

An einigen Kalkspatstücken wurde aus der Stromabnahme mit der Zeit nach Gleichung (3) d berechnet und aus den beschriebenen Abschleifversuchen nach (6) die Größe α bestimmt. Beide Messungen stimmten gut mit der Beziehung (8) überein. Es konnte daraufhin die genauere Methode der Stromabnahme zur Messung von α angewandt werden. Man setzt dabei $Q = \int J\,dt$, $P = V\frac{J}{J_0}$, wo J die Stromstärke zur Zeit t, J_0 zur Zeit $t = 0$, V die angelegte Spannung bedeuten. Zeichnet man $Q = f(P)$, so findet man anfangs eine Gerade, die dann abbiegt, so daß dQ/dP nach längerem Stromdurchgang kleiner wird. Das könnte entweder durch eine allmähliche Diffusion der Polarisationsschicht oder durch ihre Annäherung an die Kathode erklärt werden. Die letztere Möglichkeit konnte dadurch geprüft werden, daß man die Ladungsverteilung nach kurzem und längerem

Stromdurchgang verglich. Es wurde zu dem Zwecke eine Spannung bei 80° C erst kurze Zeit angelegt und die Potentialverteilung gemessen (Kreuze auf der Kurve 4).

Dann wurde bei derselben Temperatur die Spannung 6 Tage lang angelegt und der Abschleifversuch wiederholt (Kreise in derselben Figur). Der Unterschied war nicht groß genug, um die Änderung von Q/P zu erklären. Erst bei einer Temperatur von 370° C wurde ein deutlicher Unterschied festgestellt, und zwar in der Richtung, daß bei dauerndem Stromdurchgang der Abstand der Raumladung von der Kathode größer wurde.

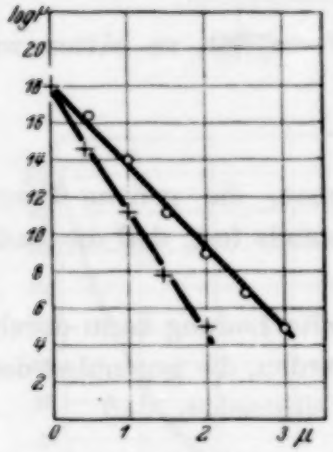


Fig. 3.

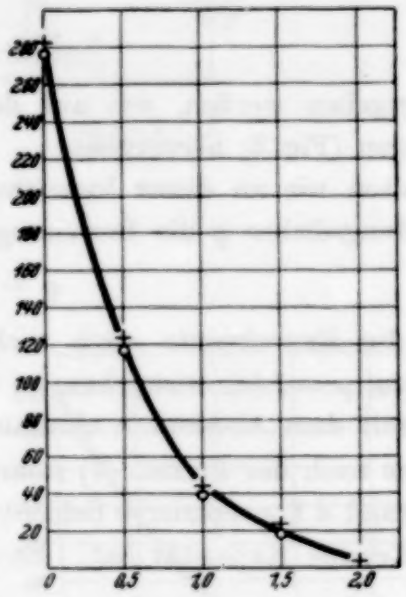


Fig. 4.

Diese Änderung blieb aber irreversibel. Ein so behandelter Kristall behielt den größeren Wert von d (kleine Polarisationskapazität) auch bei folgenden kurzen Stromschlüssen bei.

Durch diese Versuche wurde festgestellt, daß

1. die Dicke der Polarisationsschicht wenige μ beträgt,

2. $\alpha = \frac{1}{d}$ von der Dauer des Stromdurchganges, von der angelegten Potentialdifferenz und von der Temperatur praktisch unabhängig ist,

3. daß hingegen α von Stück zu Stück variabel ist.

Nehmen wir die Gleichungen (6) und (7) als den Ausdruck der Potential- bzw. der Ladungsverteilung an, so hat die Polarisationskapazität $C = \frac{Q}{P}$ und die aus ihr folgende äquivalente Dicke d einen einfachen physikalischen

Sinn. d ist der Abstand, in welchem die Ladungsdichte und das Potential auf $1/e$tel des an der Kathode erreichten Maximalwertes abfällt. In dieser Schicht ist der größte Teil der Raumladung $\left(1-\frac{1}{e}\right)Q$ enthalten. Das maximale elektrische Feld an der Kathode $\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0}$ ist gleich dem mittleren Felde des äquivalenten Kondensators P/d. Die Größe α bedeutet dabei den relativen Spannungsabfall in der Polarisationsschicht: $\alpha = \frac{1}{P}\frac{dP}{dx}\cdots$

Es sollen hier noch einige qualitative Versuche erwähnt werden, die zeigen sollen, daß an der Kathode sich tatsächlich sehr viel höhere elektrische Felder herstellen als an der Anode. Ein Feld E wird eine mechanische Anziehung F der Kathode hervorrufen, die durch die Beziehung

$$F = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} S$$

gegeben ist. (S bezeichnet die Oberfläche der Elektrode.) Benutzt man Quecksilber als Elektrode, so ändert die Anziehungskraft den Randwinkel zwischen flüssigem Quecksilber und Kalkspat so stark, daß Quecksilber an der Kathode zerfließt; der Randwinkel fällt auf Null herunter, während er an der Anode praktisch unverändert bleibt. An eine Verunreinigung durch Elektrolyse ist kaum zu denken, da die gesamte abgeschiedene Menge keine 10^{-11} g betragen konnte, während eine monomolekulare Schicht

Fig. 5.

Fig. 5a.

eine tausendfache Menge erfordern würde. Dieser Einfluß bleibt auch dann erhalten, wenn die von außen angelegte Potentialdifferenz abgeschaltet wird. Noch deutlicher ist die Anziehung des Kathodenfeldes auf eine Wasserelektrode. Der Wasserfleck, der als Kathode bei Stromdurchgang diente, verdunstet äußerst schwierig. Bedeckt man den ganzen Kristall mit Wasser und setzt ihn einer längeren Erwärmung auf 80° C aus, die den ganzen Kristall trocknet, so bleibt ein deutlicher feuchter Fleck an der früheren Kathode übrig.

In der Fig. 5 ist ein Quecksilbertropfen auf einer frischen Kalkspatplatte dargestellt, während die Fig. 5a denselben Tropfen zeigt, nachdem er als Kathode bei Stromdurchgang verwendet wurde.

Apparatur

Das Schaltungsschema ist in der Fig. 6 dargestellt. Die Kristallplatte K ist nach der Art eines Thomsonschen Kondensators belegt; der Schutzring N verhindert ein Überfließen der Ladung an der Oberfläche, der isolierte Teil M ist mit einem Fadenelektrometer E verbunden und durch einen großen Widerstand (10^7 bis $10^{10}\,\Omega$) R zur Erde abgeleitet. Die Belegung L wird mittels eines Umschalters G geladen, der auf derselben Achse mit dem gut isolierten Schalter F sitzt. Der letztere verbindet die Belegung M mit dem Elektrometer. Die Stellung der vier Kontakte A, B, C, D ist so gewählt, daß beim Umlegen zuerst die Belegung L von der Erde getrennt, dann die Spannung des Potentiometers P_1 angelegt wird. Erst dann (einige

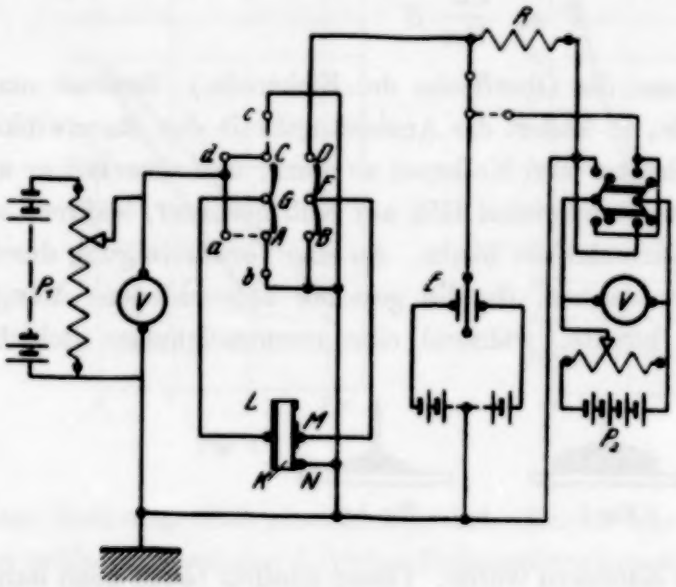


Fig. 6.

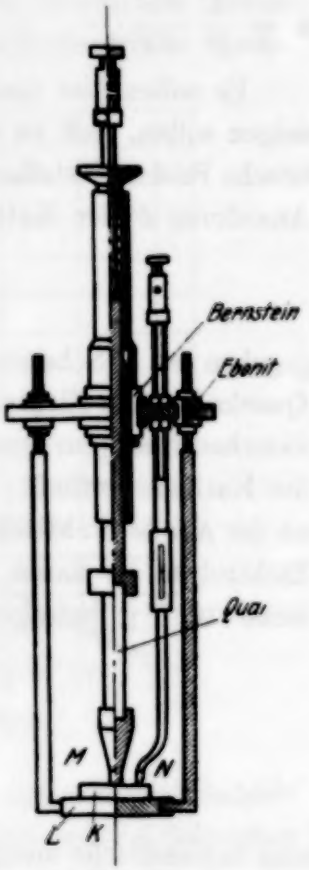


Fig. 7.

hundertstel Sekunden später) wird die Belegung M isoliert und mit dem Elektrometer verbunden. Die potentiometrische Anordnung P_2 der rechten Seite dient zur Graduierung und raschen Nachprüfung der Elektrometerablesung.

Die Stellung des Fadens wurde entweder visuell abgelesen oder photographisch an einem bewegten Film registriert.

Die meist verwendete Form des Apparats ist in der Fig. 7 dargestellt. Der Kristall wird zwischen zwei Kontakten L und M durch eine oben befindliche Feder eingeklemmt. N führt zum Schutzring. Das Ganze befindet

sich in einem Metallgehäuse im elektrischen Ofen; ein Thermoelement mißt die Temperatur. Der Stiel M sitzt an einer Bernsteinisolation, die Belegung L an Hartgummi. Der im Ofen befindliche Teil ist thermisch durch Quarz und Glasröhrchen von der Grundplatte isoliert, die kalt bleibt und alle Isolierungen und Federn trägt.

Meßmethoden.

Wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die mit der Durchführung von oben beschriebenen Abschleifmessungen verbunden sind, wurden diese Messungen nur als direkte Kontrolle der auf anderem Wege erhaltenen Gesetzmäßigkeiten benutzt. Die systematische Untersuchung der Polarisationserscheinung wurde mittels Strommessungsmethoden durchgeführt; es kamen drei Verfahren zur Anwendung.

I. Strommessung bei einer konstanten Potentialdifferenz, wie sie eingangs beschrieben wurde. Nimmt man an, daß 1. die Polarisationsschicht einen Kondensator von konstanter Kapazität C und veränderlicher Spannung P darstellt; 2. der Widerstand dieses Kondensators unendlich ist; 3. der Widerstand R des übrigen Teiles des Kalkspatkristalls unverändert bleibt, so hat man folgende Abhängigkeit des Stromes J von der Zeit t zu erwarten, vorausgesetzt, daß ein konstantes Potential V anliegt,

$$\left.\begin{aligned} dJ &= -\frac{dP}{R} = -\frac{J\,dt}{C\,R} \\ \log\frac{J}{J_0} &= -\frac{2}{C\,R}t = -\frac{J_0}{C\,V}t. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Demnach verfährt man folgendermaßen: Man mißt $J = f(t)$ bei langsamer Stromabnahme durch Aufladung eines Elektrometers in einer gegebenen Zeit oder, sofern die Stromstärke ausreicht, durch Potentialmessung an einem in Serie geschalteten bekannten Widerstand (10^7 bis $10^{10}\,\Omega$). Erfolgte die Stromabnahme rasch, so wurde die photographische Registrierung eines gespannten Fadenelektrometers angewendet. Danach trägt man die Werte $\log J = F(t)$ auf. Wären die Voraussetzungen erfüllt, so würde man eine unter einem Winkel $\operatorname{tg}\alpha = \frac{J_0}{V\,C}$ geneigte Gerade erwarten. In Wirklichkeit erscheint nur ein Anfangsstück als eine Gerade, während das Ende der Kurve abbiegt und schließlich in einen von der Zeit unabhängigen Reststrom übergeht. Sieht man vom Anfangsteil der Kurve, welcher der Formel (9) genügt, ab, so könnte der übrige Teil viel besser durch eine Formel

$$J = A - B\log t \tag{10}$$

dargestellt werden.

Solange die Formel (9) noch gilt, kann man die Kapazität C der Polarisationsschicht aus der gesamten durchgegangenen Elektrizitätsmenge Q und der erzeugten Polarisationsspannung bestimmen:

$$C = \frac{Q}{P} = \frac{J_0}{J - J_0} \int_0^t J\,dt. \tag{11}$$

Genau in gleicher Weise verfährt man mit dem Polarisationsstrom, der bei angelegter Spannung Null in entgegengesetzter Richtung fließt.

Die beschriebene Methode hat natürliche Grenzen der Anwendbarkeit und einige Nachteile, z. B. die Tatsache, daß die Stromdichte bei einem Versuch dauernd abnimmt. Wollte man den Einfluß der Stromdichte auf die Polarisationsbildung studieren, so müßte eine andere Methode verwendet werden. Eine solche ist auch von Prof. D. Rojansky vorgeschlagen, als

II. Potentialmessung bei konstanter Stromstärke. Man reguliert potentiometrisch die angelegte Spannung V so, daß dauernd der gewünschte konstante Strom J_0 fließt. Man hat in diesem Falle

$$\left.\begin{aligned} dV = dP &= \frac{1}{C} J_0\,dt, \\ V &= V_0 + \frac{1}{C} J_0 t. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Der Verlauf des Potentials mit der Zeit gibt direkt die Polarisationskapazität an. Der Anfangsteil ist stets eine Gerade aus der C leicht bestimmt, werden kann. Die Methode hat den weiteren Vorzug, daß während des ganzen Versuchs bei steigender Polarisation die Stromverhältnisse unverändert bleiben und auch bei verschiedenen Temperaturen in gleicher Weise abgemessen werden können.

Hat man einige Übung, so gelingt es leicht, durch Bewegung eines Schieberheostaten mit der Hand die Stromstärke konstant zu halten. Der Gang des Potentials wird mit der Zeit entweder von einem Hilfsbeobachter aufgeschrieben oder registriert. Bei höheren Temperaturen, wo die Polarisation praktisch sofort den Maximalwert erreicht, wird durch die Geschwindigkeit, mit der der Schieberheostat bewegt wird, die Stromstärke bestimmt, was aus der Formel (12) sofort erhellt.

Die Methode kann auch als eine automatische ausgebildet werden, indem man in Serie eine auf Sättigung arbeitende Elektronenglühröhre einschaltet und die Potentialdifferenz an dem Kalkspatkristall photographisch registriert.

Die meisten Messungsresultate wurden nach dieser Methode des konstanten Stromes ausgeführt, obgleich sich gezeigt hatte, daß die Stromdichte keinen ausgesprochenen Einfluß auf die Polarisationsschicht hat, so daß auch die erste Methode keine Fehler hineinbringt.

III. Eine dritte Methode zur Messung der Polarisationskapazität benutzt den nahezu konstanten oder langsam veränderlichen Reststrom, der nach längerem Stromschluß erreicht wird. Dieser Reststrom ist nichts anderes als der Entladestrom des Polarisationskondensators, der kein absoluter Isolator ist. Im Endzustand ist praktisch die gesamte Potentialdifferenz in der dünnen Polarisationsschicht konzentriert, die aber trotz des kleinen Abstandes der Belegungen einen viel größeren Widerstand hat als der übrige dicke Teil. Der Reststrom beträgt dementsprechend ungefähr 10^{-3} des Anfangsstromes. Benutzt man diesen Strom zur Aufladung eines Kondensators von bekannter Kapazität C', während die Kapazität der Polarisationsschicht als C_P bezeichnet werden mag, so haben wir für die Zunahme des Potentials dV in der Zeit dt durch den Reststrom J:

$$J\,dt = (C_P + C')\,dV. \tag{13}$$

Führt man die Messung mit verschiedenen Kapazitäten C' aus, und trägt $\frac{dV}{dt}$ als Funktion von C' auf, so bekommt man eine Gerade, die für $C' = 0$ einen Wert $\left(\frac{dV}{dt}\right)_0$ ergibt, woraus für C_P folgt:

$$C_P = \frac{1}{J}\left(\frac{dV}{dt}\right)_0. \tag{14}$$

Die hier beschriebene dritte Methode gestattet im Gegensatz zu den beiden anderen, die Kapazität nach einer längeren Ausbildung der Raumladung zu messen und ihre Veränderung mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen und Spannungen zu verfolgen. Während die ersten Methoden auf der für das Anfangsstadium zulässigen Voraussetzung fußten, daß die Polarisationsschicht gar nicht leitet, benutzt die dritte Methode die vernachlässigte Restleitfähigkeit der Polarisationsschicht.

Fehlerquellen.

Erst im Laufe der Untersuchung wurde eine Bedingung festgestellt, die für alle drei Methoden gilt und die hinterher als selbstverständlich erkannt wurde. Die Kristalloberfläche, an der man die Polarisation mißt, muß nämlich entweder abgespalten oder gut poliert sein. Eine geschliffene Oberfläche, die mit Graphit als Elektrode angestrichen wird (eine Elektrodenanordnung, die für Leitfähigkeitsmessungen benutzt worden ist),

ergibt viel kleinere Werte für die Polarisationskapazität als eine polierte Fläche. Versilbert man dagegen eine geschliffene Fläche, so bekommt man im Gegenteil bedeutend höhere Werte der Kapazität. Außerdem ist der weitere Verlauf des Stromes viel komplizierter, wenn man die oben genannte Bedingung nicht erfüllt. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß die Dicke der Polarisationsschicht ungefähr 1 bis 3 μ beträgt. Eine geschliffene Fläche hat Unebenheiten, die 10 μ übersteigen, so daß die Polarisationsschicht diesen Unebenheiten folgt, während bei polierten Flächen die Fehler nur Bruchteile von 1 μ betragen; die Größe der Polarisationsschicht wird in diesem Falle der geometrischen Elektrodenfläche gleich. Ein anderer Unterschied wird durch den Umstand bedingt, daß an einer polierten Fläche die Polarisationsschicht sich gleichmäßig über die gesamte Oberfläche auflädt; an einer geschliffenen Fläche werden dagegen zuerst die herausragenden Spitzen polarisiert, während an den Höhlungen wegen kleinerer Stromdichte kleinere Ladungen gebildet werden. Dadurch verschiebt sich die Feldverteilung zugunsten der Höhlungen, die sich nachträglich aufladen. Die polarisierbare Fläche ist daher zeitlich veränderlich. In dem Falle, wo die geschliffene Kathodenfläche mit Graphit angestrichen ist, sind ja nur die nach außen herausragenden Teile (Höhlungen) graphitiert, während die in das Innere eingreifenden Stellen gar nicht belegt sind.

Es hat keinen Zweck, auf die Verhältnisse in einzelnen Fällen einzugehen. Weiter unten werden die bei verschiedener Elektrodenbehandlung erhaltenen Polarisationserscheinungen graphisch dargestellt. Man sieht ein, daß für Messungen an der Polarisationsschicht sich nur solche Flächen eignen, die keine Unebenheiten größer als etwa eine Wellenlänge des Lichtes haben. Diese Bedingung hat keine Bedeutung für Strommessungen, entsprechend der verschwindenden Tiefe der Rauhigkeit gegen die Gesamtdicke. Die Größe des Anfangsstromes hängt in der Tat von der Art der Elektrode und der Beschaffenheit der Elektrodenfläche gar nicht ab; der letztere Umstand verleitete zuerst zur Benutzung der geschliffenen Flächen bei Polarisationsmessungen. Diese Fehlerquelle ist zu berücksichtigen bei der Benutzung der Angaben, die der eine von uns in den Jahren 1905 bis 1908 erhielt und 1923 publizierte*. Aus solchen Messungen dürfen keine quantitativen Schlüsse in bezug auf Polarisationskapazität gezogen werden. Die im folgenden angeführten Zahlenangaben beziehen sich dagegen auf gut polierte Flächen und sind von solchen Fehlerquellen frei.

Nach allen drei Methoden kann man das Verhältnis der durchgegangenen Elektrizitätsmenge zur erzeugten Polarisationsspannung be-

* A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

stimmen. Wir dürfen aber nicht ohne weiteres dies Verhältnis als *die* Kapazität der Raumladung gegenüber der Kathode auffassen. Fig. 8 gibt z. B. Kapazitätsmessungen nach der zweiten Methode an demselben Kalkspatkristall, wobei die Kurve I mit polierten und versilberten, Kurve II mit geschliffenen und versilberten, und Kurve III mit geschliffenen und graphitierten Belegungen erhalten wurden. Wie vorauszusehen, ist die Kapazität im Falle II am größten, im Falle III am kleinsten. Ein zweiter Umstand, der die Eindeutigkeit der Kapazitätsmessung in Frage stellt,

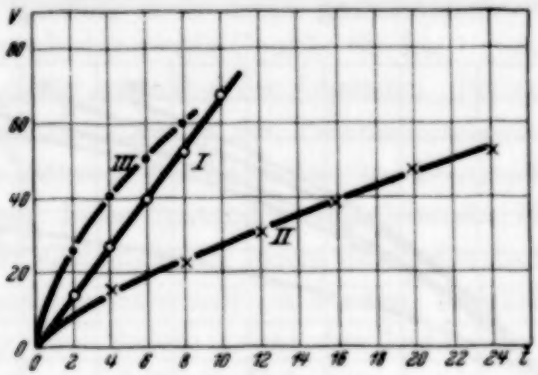


Fig. 8.

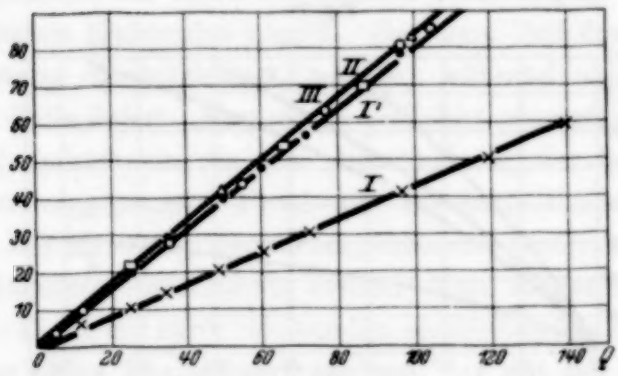


Fig. 9.

erhellt aus den Fig. 9, 10, 11. In jeder Figur sind die Ergebnisse einer Reihe von sukzessiven Ladungs- und Entladungsversuchen an derselben Kalkspatplatte wiedergegeben. Die mit I bezeichneten Kurven (Kreuze) geben die erste Aufladung, die Kurven I^1 (Punkte) die erste Entladung, Kurven II die zweite Aufladung (Kreise), Kurve III (Rechtecke) und III^1 (Dreiecke) bzw. die dritte und vierte Ladung. Die Fig. 9 bezieht sich auf polierte und versilberte Elektroden, Fig. 10 auf geschliffene und graphitierte und Fig. 11 auf geschliffene und versilberte Elektroden. Wir sehen, daß nicht nur die Größe der Kapazität verschieden ausfällt, sondern auch der Verlauf als Funktion der Zeit und des Unterschiedes der nacheinander folgenden

Ladungsversuche. Bei polierten Elektroden erhalten wir die einfachsten Verhältnisse: eine genügende Konstanz der Kapazität mit der Zeit (Geradlinigkeit aller Kurven) und eine Übereinstimmung der Kapazität für nachfolgende Versuche.

Eine Sonderheit bleibt aber auch bei den polierten Elektroden bestehen: die erste Aufladung liefert einen viel größeren, hier etwa den doppelten, Wert der Kapazität wie alle nachfolgenden Ladungs- und Entladungsversuche. Der Grund dafür liegt in dem Umstand, daß nur bei der ersten Aufladung die Potentialänderung allein einer Bildung der Raumladung

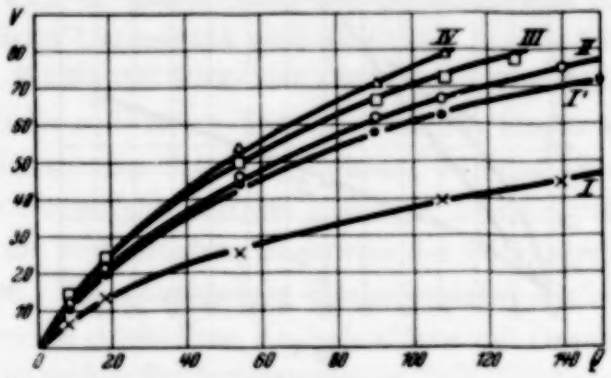


Fig. 10.

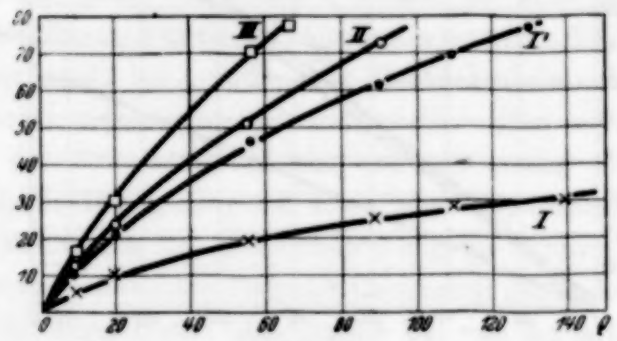


Fig. 11.

an der Kathode zuzuschreiben ist. Sowohl bei der nächsten Entladung wie bei den nachfolgenden Versuchen wird die Polarisationsbildung auf der einen Seite von einer gleich großen Polarisationsabnahme auf der anderen begleitet. Die Ladungen gehen sozusagen aus der einen Polarisationsschicht in die gegenüberliegende. Dieselbe Elektrizitätsmenge hat eine doppelte Wirkung. Sind die Kapazitäten auf beiden Elektroden gleich C_P, so sollten wir erwarten, daß die aus den Kurven gemessene Kapazität $C' = \frac{C_P}{2}$ wird. Wie aus der Fig. 9 zu entnehmen ist, entspricht die Neigung der Kurven II bis III gegenüber der Kurve I annähernd diesem Verhältnis.

Die volle Entladung führt nicht zum Verschwinden der Polarisationspotentiale, sondern zu einem Zustand, wo an beiden Elektroden gleich große Potentialsprünge übrigbleiben, die sich gegenseitig kompensieren. Sind die Kapazitäten an beiden Elektroden gleich, so herrscht im Innern der Kristallplatte ein Potential P_i, das halb so groß ist wie die bei der ersten Ladung erzeugte Polarisationsspannung $P_0^1 \cdot P_i = \frac{P_0}{2}$. Auch dies Verhältnis gilt annähernd nur bei polierten Elektroden. Sondenmessungen, die mit geschliffenen Elektroden ausgeführt wurden, lieferten meistens $P_i = (\frac{1}{5} - \frac{1}{4})P_0$.

Es gibt aber noch eine zweite Ursache für den Unterschied der Kurve I gegenüber I′ und dieser gegenüber den folgenden. Bei ausgebildeter Polarisation ist das Potentialgefälle in den Polarisationsschichten etwa 10^6mal steiler als in dem Mittelteil der Kristallplatte; die spezifische Leitfähigkeit entsprechend kleiner. Dieser Zustand der nichtleitenden Elektrodenschichten stellt sich aber erst allmählich ein, indem durch den Ladestrom bewegliche Ionen aus den Grenzschichten entfernt werden. Folglich besteht der erste Ladungsstrom aus zwei Teilen: 1. aus den Ladungen, die in der Grenzschicht steckenbleiben und die die Polarisationsspannung erzeugen, 2. aus einem Leitungsstrom, der durch die Schicht hindurchgeht und ihre Ionen an die metallischen Elektroden abgibt. Der erste Teil darf allein bei der Kapazitätsmessung berücksichtigt werden, während die Messung die Summe beider Teile liefert. Man würde vielleicht geneigt sein, den Polarisationsvorgang aufzufassen als eine Verschiebung der negativen Ionen mit einer scharf abgegrenzten Front aus der kathodischen Grenzschicht in das Innere des Kristalls; die zurückgebliebene positive Ladung würde dann die beobachtete Raumladung liefern. Nun müßte aber bei dieser Auffassung die Dicke der zurückbleibenden nichtleitenden Kathodenschicht von Null bis zu einem Maximalwert wachsen, der mit der zu erzeugenden Polarisationsspannung ansteigen sollte. Das entspricht aber keinesfalls den Tatsachen. Der wesentlichste und merkwürdigste Zug der Erscheinung ist eben die Tatsache, daß die Polarisationskapazität gleich mit einem bestimmten Wert einsetzt und diesen auch bei Vergrößerung von P um das Hundertfache beibehält.

Folgender Versuch zeigt, daß die durch den Ladungsstrom bedingte Änderung der Grenzschichten tatsächlich die Kapazitätswerte stark beeinflußt, sofern wir es wenigstens mit geschliffenen Elektroden zu tun haben. Ein Kristall wurde bis 70 Volt aufgeladen und eine Zeitlang bei dieser Spannung gehalten, bis der durch die Grenzschicht fließende Leitungsstrom klein geworden ist.

Dann wurde der Kristall auf 130 Volt Polarisation gebracht, wobei eine viel kleinere Kapazität gemessen wurde, die annähernd der Kapazität bei einer zweiten Aufladung entsprach. Auch direkte Messung der Kapazität der Polarisationsschicht nach der dritten Methode lieferte bei geschliffenen Elektroden am Anfang der ersten Aufladung einen viel größeren Wert, als zu Ende. Wahrscheinlich sind aber diese Erscheinungen in erster Linie nicht durch den Leitungsstrom zu erklären, der vermutlich einen kleineren Einfluß hat (etwa 10 bis 20%), sondern durch den allmählichen Ausgleich der Unebenheiten der Polarisationsschicht. Während am Anfang die gesamte rauhe Oberfläche als Kapazität wirksam ist, bildet sich mit der Zeit eine Raumladungsverteilung, die die Äquipotentialflächen ebnet und zu einer Kapazität führt, die einer ebenen polierten Oberfläche entspricht. Bei polierten Flächen sind dementsprechend die Abweichungen von dem einfachen Verhalten eines nichtleitenden Kondensators konstanter Kapazität sehr viel geringer.

Die an polierten Elektroden gemessenen ersten Kapazitätswerte darf man wohl als nahezu richtig bezeichnen. Man kann auch, was zweckmäßiger wäre, den doppelten Wert der darauffolgenden Ladungen als den Kapazitätswert annehmen.

Vergleich der drei Methoden der Kapazitätsmessung. Die drei Methoden sind in vieler Hinsicht verschieden: Die erste bezieht sich auf den ersten Moment der Stromentnahme und ein gegebenes Potential bei variablem Strom; die zweite auf einen fortdauernden Vorgang bei unverändertem Strom, aber veränderlichem Potential; die dritte endlich auf den schließlich gebildeten Gleichgewichtszustand nach Ausbildung der gesamten Raumladung. Kontrollmessungen ergaben aber, daß alle drei Methoden dieselben Zahlenwerte liefern, die wir unabhängig von der verwendeten Messungsmethode als „die" Kapazität bezeichnen können. Der tiefere Grund dieser Übereinstimmung liegt in der bemerkenswerten Eigenschaft der Kapazität: ihrer Unabhängigkeit von der Dauer, vom Potential und vom Strom. Wir führen zur Orientierung einige Angaben über solche Kontrollmessungen an. Sind die Flächen gut poliert, so stellen sich sowohl die Kurve $\log J = F(t)$ bei der ersten Methode, wie die Kurve $V = f(t)$ bei der zweiten, als gerade Linien dar. Die Kapazität läßt sich aus beiden Methoden mit einer Genauigkeit von 2 bis 3% berechnen. Bei einer Platte lieferte z. B. die erste Methode $C = 2600$ cm, bei 114° C, während die zweite Methode für denselben Kristall bei 114° C 2700 cm und bei 130° C 2650 cm ergab. Der Unterschied liegt innerhalb der möglichen Versuchsfehler. Es wurde ein ähnlicher Vergleich der zweiten und dritten Methode angestellt. Die

Fehlergrenzen waren weiter, aber ein systematischer Fehler ließ sich nicht konstatieren. Während die dritte Methode $C = 580$ cm ergab, finden wir nach der zweiten für verschiedene Ladungen 530 bis 580 cm.

Ergebnisse bezüglich Polarisationskapazität.

Nachdem die Bedingungen festgestellt sind, die eingehalten werden müssen, damit die oben beschriebenen drei Methoden der Kapazitätsmessung richtige Resultate liefern, konnte die Frage nach der Abhängigkeit der Kapazität von der kristallographischen Richtung, von der Zeit, der Potentialdifferenz und der Temperatur untersucht werden. Versuche mit geschliffenen Flächen zeigten eine starke Abhängigkeit sowohl von der kristallographischen Richtung wie von Temperatur und Zeit. Diese Abhängigkeit war aber durch sekundäre Einflüsse bedingt. Ohne auf sie näher einzugehen und im einzelnen zu erklären (was in ausreichendem Maße geschehen ist), wollen wir hier die definitiven Ergebnisse anführen.

Kristallographische Orientierung der polarisierten Fläche. Eindeutige Resultate konnten nur dann erhalten werden, wenn alle Messungen an einem in bezug auf Leitfähigkeit möglichst homogenen Kristall ausgeführt wurden und jedesmal die Flächen sorgfältig poliert waren. An einem und demselben größeren Kristall wurden auf der einen Seite Flächen hergestellt und poliert, die einmal parallel der Spaltungsfläche, das zweite Mal senkrecht, dann parallel der Hauptachse und schließlich zur Kontrolle wieder parallel der Spaltungsfläche lagen.

Als Anode wurde dieselbe Spaltungsfläche benutzt; sie wurde bei jedem Versuch neu abgeschliffen und poliert.

Die Ergebnisse solcher Messungen sind in folgenden Tabellen dargestellt. Die Kapazität ist in Zentimeter/Quadratzentimeter angegeben.

$V = 50$ Volt, $t = 100°$ C.

	I. Kristall		II. Kristall	
	Erste Ladung	Folgende Ladung	Entladung 105° C	Zweite Aufladung 130° C
∥ Z-Hauptachse . . .	21 000	7 700	2 800	2 600
Spaltungsfläche	22 500	8 700	2 850	2 900
⊥ Z-Hauptachse . . .	20 000	7 900	2 500	2 500
Spaltungsfläche . . .	20 500	7 900	—	—

Die Unterschiede, die man aus den Zahlen entnehmen kann, sind klein (10%) und können ungezwungen dadurch erklärt werden, daß eine neue Fläche immer eine neue Stelle aus dem Kristall herausgreift; zum Teil

auch durch verschieden gute Politur der Flächen. Wie stark verschiedene Exemplare in bezug auf die Kapazität differieren, kann man schon aus den Zahlen für die beiden Kristalle I und II ersehen. Der Einfluß der Rauhigkeit zeigt sich vielleicht am besten an einer Messung, die in derselben Weise mit geschliffenen Flächen durchgeführt wurde. Für die drei Richtungen: $\parallel$ Z-Hauptachse, Spaltungsfläche, $\perp$ Z-Hauptachse wurden bzw. die Werte erhalten: 900, 1750, 2300 cm/cm². In der Fig. 12 sind Aufladungsversuche aufgetragen, die für verschieden polierte Flächen desselben Kristalls erhalten wurden. Sie stimmen gut überein.

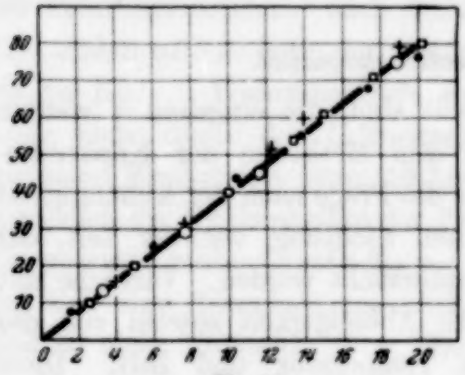


Fig. 12.

Einfluß der Dauer der Erhaltung einer Polarisationsspannung. Durch die dritte Methode des Reststroms wurde die Polarisationskapazität im Laufe der Zeit gemessen, nachdem sich die Polarisationsspannung ausgebildet hatte. Es zeigte sich, daß die Kapazität (allerdings innerhalb recht großer Versuchsfehler) unverändert bleibt, wie auch die früher beschriebenen Abschleifversuche zeigten. In folgender Tabelle ist ein solcher Versuch bei 169° C und 70 Volt angeführt.

Zeit in Min. nach der Aufladung .	5	15	50	110	230	460	700	1000	1600	2650
Stromstärke des Reststromes in 10^{-11} Amp.	2,4	1,6	1,1	0,75	0,54	0,36	0,30	0.24	0,22	0,24
Kapazität in Zentimetern . .	420	530	540	510	460	470	400	500	440	480

Ein anderer Versuch mit demselben Ergebnis wurde bei 160° und 130 Volt ausgeführt.

Zeit in Minuten nach der Aufladung	10	30	60	120	240	480
Stärke des Reststromes in 10^{-11} Amp.	4,0	3,5	2,4	1,7	1,1	0,9
Kapazität in Zentimetern	1240	1350	1150	1120	1190	1040

Ähnliche unregelmäßige Abweichungen, die wohl der Ungenauigkeit der Messung zuzuschreiben sind, ergaben noch einige Kontrollversuche. Ein Einfluß der Dauer des Ladestroms auf die Geschwindigkeit der Rückdiffusion der Raumladung wird weiter unten beschrieben.

Einfluß der Temperatur. Die Temperatur erhöht bekanntlich stark die Leitfähigkeit σ, die als Funktion der Temperatur T durch die Formel

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\beta}{T}}$$

ausgedrückt werden kann. Bei der Leitfähigkeitsmessung im Gegensatz zur Kapazitätsmessung kommt es auf die Art der Elektroden gar nicht

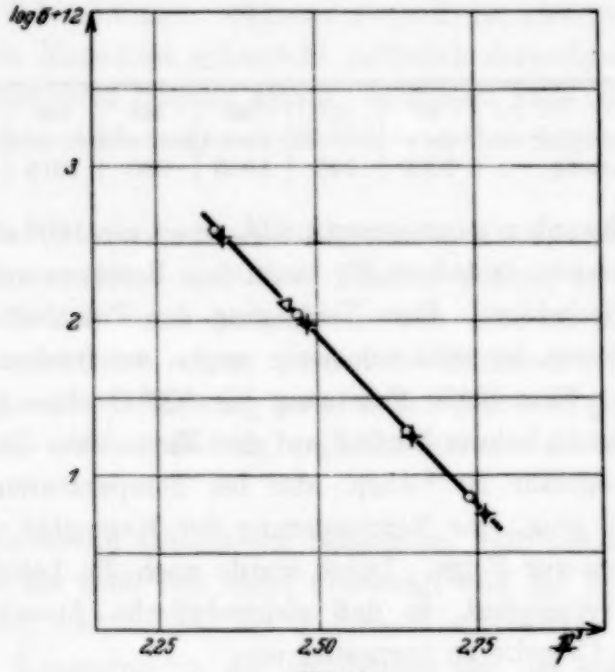


Fig. 13.

an, wie man ohne weiteres aus der Fig. 13 entnehmen kann, wo die Kreise mit geschliffenen, die Kreuze mit polierten Elektroden erhalten wurden.

Der Koeffizient B ist dabei gleich 10000.

Dagegen ist der Einfluß der Temperatur auf die Kapazität sehr klein, wenn überhaupt vorhanden. Folgende Tabelle gibt die nach der zweiten Methode eines konstanten Stromes ausgeführten Kapazitätsmessungen an einem Kristall, dessen Belegungen poliert und versilbert wurden.

Temperatur in °C	101		119			170			210		
Konstante Stromstärke während der Aufladung in 10^{-11} Amp.	3,2	6,4	4,3	8,6	12,9	4,3	8,6	12,9	6,4	12,7	19,0
Kapazität in Zentimetern	900	820	880	900	870	1080	1060	1060	1140	1050	1070

Die Erhöhung der Kapazitätswerte bei höheren Temperaturen ist wahrscheinlich durch einen stärkeren Strom, der durch die Polarisationsschicht hindurchgeht, zu erklären, da dieser Strom bei der benutzten Methode mitgerechnet wird. Die Leitfähigkeit nimmt dabei im benutzten Temperaturbereich um das 60fache zu. Von G. Iwanow wurden dann nach der dritten Methode des Reststroms, die von diesem Einwand frei ist, sorgfältige Messungen ausgeführt, die in der nächsten Tabelle wiedergegeben sind.

Temperatur in °C	99	117	135	153	168	201	228
Kapazität in Zentimetern . .	1000	945	1045	990	1015	980	1005

Die Werte schwanken ganz unregelmäßig etwa um 1000 cm mit einem Fehler von 5% herum, trotzdem die benutzten Reststromwerte sich um das 70fache unterscheiden. Eine Verfolgung der Polarisation bei noch höheren Temperaturen ist sehr schwierig wegen zu rascher Einstellung der Raumladung. Eine bloße Erhitzung bis 500° C ohne gleichzeitigen Stromdurchgang hatte keinen Einfluß auf die Kapazität. Dagegen hatte ein Strom von ungefähr 10^{-8} Amp., der bei Temperaturen um 300° C durch den Kristall ging, eine Verminderung der Kapazität von 1000 cm auf 600 und 300 cm zur Folge. Dabei wurde auch die Leitfähigkeit des ganzen Kristalls vermindert, so daß elektrolytische Ausscheidung von Beimengungen als Ursache zu vermuten ist.

Einfluß des Potentials. Der geradlinige Verlauf der nach der zweiten Methode erhaltenen Aufladungskurven, der bei polierten Elektroden immer erhalten wurde, zeigte, daß die Polarisationskapazität von der Polarisationsspannung unabhängig ist. Ebenso zeigte sich eine völlige Unabhängigkeit von der Stromstärke, wie man unter anderem aus den oben angeführten Tabellen entnehmen kann. Doch sahen wir, daß sehr viel stärkere Ströme wohl eine Änderung, und zwar eine irreversible hervorrufen. Dasselbe gilt auch von hohen Potentialen, die etwa 2000 Volt übersteigen. An einer Platte mit polierten Elektroden wurde nach der ersten Methode bei 105° C mit 50 Volt eine Kapazität gemessen, die für den ersten Ladungsstrom 5100 cm für die folgenden 2500 cm betrug. An denselben Elektroden und bei derselben Temperatur wurde bei 4150 Volt eine Kapazität von ungefähr 600 cm bei der ersten Ladung und 175 cm bei der folgenden gemessen. Dann wurde wieder bei 50 Volt mit denselben Elektroden gemessen. Die Kapazität ergab sich sowohl bei dem ersten wie bei nachfolgenden Ladungsversuchen gleich 220 cm. Diese Kapazitätsänderung ist

nicht einer dauernden Veränderung des Kristalls zuzuschreiben, sondern den dünnen Elektrodenschichten, wo die Raumladung auch nach der Entladung erhalten bleibt. Nach einer Ladung mit 4000 Volt und einer Entladung bleiben auf beiden Elektroden Raumladungsschichten mit Spannungen von ungefähr 2000 Volt, die keinen Strom liefern, weil sie entgegengesetzt gerichtet sind. Führt man in diesem Zustande des Kristalls eine Ladung mit 50 Volt aus, so heißt das, daß die Raumladung auf einer Seite um 25 Volt abnimmt, während sie auf der anderen um ebensoviel zunimmt. Die Kapazität entspricht natürlich derjenigen Aufladung mit 4000 Volt, die zu ihrer Bildung diente. In diesem Falle ist auch ein Unterschied der ersten Aufladung mit 50 Volt von den folgenden nicht zu erwarten.

In der Tat wurden von den Elektroden die Raumladungsschichten durch Schleifen entfernt und diese Flächen poliert, so ergab eine neue Messung mit 50 Volt einen Anfangswert von 4850 cm und für die nachfolgenden $C = 2400$ cm. Jetzt wurden die Elektroden neu abgeschliffen und poliert. Eine zweite Messung bei 4150 Volt führte zu gleichen Resultaten wie zuvor. Die erste Aufladung ungefähr 500 cm, alle nachfolgenden ergaben 210 cm.

Zusammenfassend können wir behaupten, daß, solange die Potentialdifferenz 1000 bis 2000 Volt nicht übersteigt und die Stromdichte unterhalb 10^{-9} Amp./cm² bleibt, die Polarisationskapazität eines gegebenen Kristalls eine Konstante ist, die unabhängig von der kristallographischen Orientierung der Kathode, von der Zeit, Temperatur, vom Potential und Strom bleibt. Von diesen Grenzwerten des Potentials und Stromes ab beginnt die Kapazität zu sinken und fällt bei einem Potential von 4000 Volt (d. h. einer mittleren Feldstärke von $4 \cdot 10^4$ Volt/cm) auf den zehnten Teil des Normalwertes. Man muß aber bedenken, daß schon bei 1000 Volt die Feldstärke an der Kathode 10^7 Volt/cm erreicht.

Einfluß des Materials. Die Kapazitätswerte fallen von Stück zu Stück verschieden aus. Die äußersten von uns gemessenen Werte liegen zwischen 200 und 40000 cm/cm², differieren also um das Hundertfache. Die entsprechenden Dicken des äquivalenten Kondensators liegen zwischen 0,1 und 20 μ. Es lag auf der Hand, für diese Unterschiede chemische Beimischungen verantwortlich zu machen. Von S. Schukarev wurden die entsprechenden Kristalle analysiert und dabei Spuren von Mg, Fe festgestellt. Man konnte aber nicht behaupten, daß der Gehalt einer bestimmten Verunreinigung die Kapazität bestimmt. Über Versuche, die

Kapazität durch Einfuhr fremder Stoffe zu beeinflussen, wird weiter berichtet.

Eine Aufklärung wurde erhalten, als eine systematische Untersuchung von Kalkspatstücken aus verschiedenen Fundorten ergeben hatte, daß kanadischer Kalkspat überhaupt keine Polarisation zeigt, während seine Leitfähigkeit ungefähr 10000mal kleiner ist als die des isländischen oder des russischen Kalkspats. Die Leitfähigkeit des kanadischen Kalkspats hat dieselbe Größenordnung wie die Leitfähigkeit der Polarisationsschichten des isländischen, wie sie aus Reststrommessungen bestimmt wurde. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Bildung der Polarisationsschicht durch einen Säuberungsprozeß dieser Schicht entsteht. In der Tat gelingt es, im kanadischen Kalkspat durch Einfuhr von Verunreinigungen Polarisationserscheinungen hervorzurufen. Eine Untersuchung dieser Verhältnisse verdanken wir einer neulich durchgeführten Untersuchung von B. Hochberg und V. Joffé.

Einfluß der Elektroden. Eine ausgedehnte Untersuchungsreihe wurde der Frage gewidmet, ob die Polarisationsbildung oder wenigstens die Kapazität durch Einwanderung fremder Ionen sich beeinflussen läßt. Es wurde dabei folgendes festgestellt:

1. An der Grenze zweier Kalkspatkristalle ähnlicher Leitfähigkeit und Kapazität bildet sich keine Raumladung. Benutzt man ein Exemplar mit einer viel größeren Leitfähigkeit und Kapazität (ein Kristall aus Tuja-Mujun gegen einen aus Island), so bildet sich an der Grenze, und zwar auf der Kathodenseite des schlechter leitenden, dieselbe Polarisation wie bei einer metallischen Elektrode. Ebensowenig ist es gelungen, die Polarisationsbildung zu beeinflussen bei Verwendung von besser leitenden heißen Kristallen oder Pulver (Perlmutter, Marmor).

2. Carbonate, wie $BaCO_3$ und Na_2CO_3, Oxyde wie ZnO, PbO_2; Nitrate: $AgNO_3$, $NaNO_3$, Chloride $PbCl_2$, $CaCl_2$, $HgCl_2$, einige organische Stoffe wie Leinölfirnis, Kampher und Borsäure H_3BO_3 haben, sowohl als Kathode wie als Anode verwendet, keinen Einfluß auf den Gang der Aufladung und die Raumladung. Die Temperatur wurde zwischen 90 und 300° variiert. Die Stoffe wurden entweder fest oder geschmolzen (auch im Kristallisationswasser) ohne Erfolg ausprobiert.

3. Eine Vernichtung der Polarisationsbildung wurde durch Verwendung von Basen als Kathode erzielt. Geschmolzene Kalilauge KOH, sowie die tiefer schmelzende Mischung von KOH und $NaOH$ in gleichen Molekularprozenten verminderten ganz wesentlich die Polarisationsbildung, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur war. Es wurde

aber festgestellt, daß die erstarrte Lauge, die leicht entfernt werden kann, eine Kalkspatschicht gelöst hatte. Es ist somit nicht ausgeschlossen, daß die Vernichtung der Polarisation durch eine Auflösung der Polarisationsschicht bedingt ist. Möglicherweise haben wir es auch mit einem Übergang der OH-Ionen in den Kalkspat zu tun, die dann die Raumladung aufheben. Eine Kathode aus schwacher Salzlösung, die deutlich mit dem Kalkspat reagierte, hat die Polarisationsbildung nur teilweise verändert, da die Auflösung der Schicht nicht gleichmäßig erfolgte, sondern die bekannten Ätzfiguren hinterließ.

Reststrom.

Bei voll ausgebildeter Raumladung sinkt der Strom nicht auf Null herunter, sondern strebt asymptotisch einem Werte zu, der dann dauernd erhalten wird. Ein Beispiel dafür können wir aus der Tabelle auf S. 160 ersehen. Tragen wir den log des Stromes gegen den log der Zeit auf, so

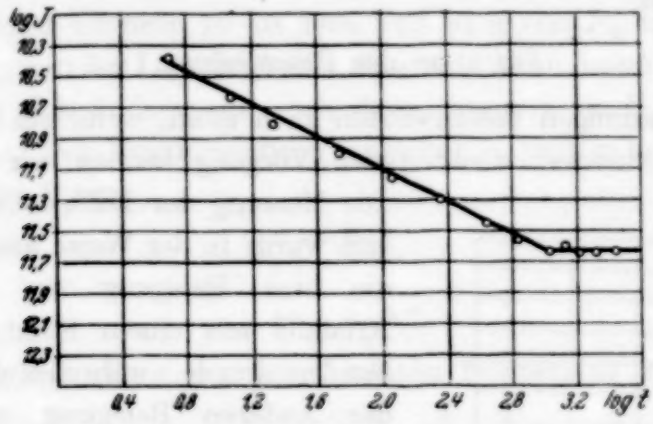


Fig. 14.

erhalten wir, wie Fig. 14 zeigt, eine Gerade unter einem Winkel φ, wobei tg φ ziemlich genau gleich $\frac{1}{2}$ ist, d. h.

$$i\sqrt{t} = \text{Const.}$$

Unter einem recht scharfen Knick geht diese Gerade in eine $i = \text{Const.}$ über. Aus dem Reststrom können wir die spezifische Leitfähigkeit der Polarisationsschicht berechnen, wenn wir als Dicke dieser Schicht die Dicke des äquivalenten Kondensators ansetzen und als Potentialdifferenz die angelegte Spannung annehmen. Man kann fragen, ob die so definierte Leitfähigkeit die Eigenschaften der entsprechenden Größe für Dielektrika besitzt.

Die Restleitfähigkeit der Polarisationsschicht hängt in der Tat nicht vom Potential ab, wie folgende Zahlen zeigen.

Potentialdifferenz in Volt	35	70	140
Restleitfähigkeit in $10^{-17}\frac{1}{\Omega}$	2,3	1,6	2,3

Die Temperaturabhängigkeit ist durch die folgende Tabelle ausgedrückt:

Temperatur in °C	153	169	188	217	246
Spez. Leitfähigkeit in $10^{-17}\frac{1}{\Omega}$ . . .	3,3	6,3	11	26	77

Sie läßt sich, wie die Fig. 15 zeigt, in der Form

$$\sigma_R = \sigma_{P_0} e^{-\frac{B}{T}}$$

darstellen, wobei B den Wert 8700 hat, während die normale Leitfähigkeit des Kalkspats durch dieselbe Formel mit $B = 10000$ dargestellt werden kann. Die Versuche sind aber nicht ausreichend, um genaue quantitative Daten zu liefern.

Diffusion der Raumladung.

Die Raumladungen verschwinden auch dann, wenn ein Strom durch den Kristall verhindert wird; diesen Vorgang nennen wir „Diffusion". Die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit wurde in der Weise ausgeführt, daß die eine Belegung des polarisierten Kristalls mit einem Elektrometer verbunden wurde, während das Potential der anderen Belegung mittels eines regulierbaren Potentiometers so gewählt wurde, daß das Elektrometer dauernd auf Null blieb. Es zeigte sich, daß die durch das Potentiometer gegebene Polarisationsspannung mit der Zeit abnahm. Durch sorgfältige Trocknung und Schutzringe wurde dafür gesorgt, daß keine Entladung durch die Oberfläche fließen konnte. Der Potentialabfall gab somit die Geschwindigkeit der Diffusion der Polarisationsladung.

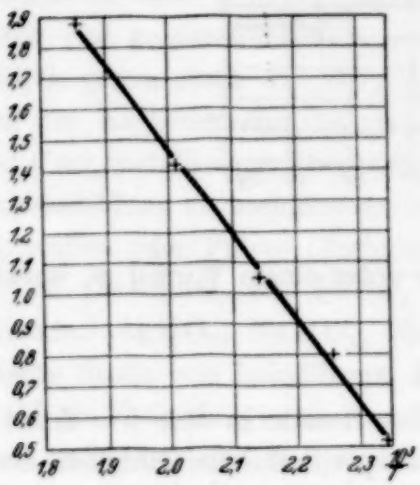


Fig. 15.

Bei Zimmertemperatur war dieser Vorgang so langsam, daß die Geschwindigkeit nur durch Extrapolation aus höheren Temperaturen geschätzt werden konnte. Eine Abnahme der Polarisationsspannung auf

die Hälfte konnte man etwa nach vielen Monaten erwarten. Bei einer Temperatur von 150° C genügten einige Stunden.

In einigen Kalkspatkristallen hing der Gang der Diffusion von der Dauer der Polarisationsbildung ab. Je länger das Potential anlag, desto langsamer erfolgte die Rückdiffusion. Doch gab es auch solche Exemplare, die diese Eigenschaft nicht zeigten. Für das Potential P einer voll ausgebildeten und lange durchgeführten Polarisationsladung konnte folgende Abhängigkeit von der Zeit t festgestellt werden:

$$P = A \log (a + bt).$$

Für den ersten Teil der Diffusionskurve (etwa 50% des Anfangspotentials) gilt mit genügender Genauigkeit die einfache Formel

$$P = P_0 e^{-\alpha t}$$

für kleine Werte von P/P_0 und großes t nimmt aber α exponentiell ab.

Die Diffusion kann durch den Koeffizienten α charakterisiert werden. Innerhalb weiter Grenzen 10 bis 1000 Volt ist α von P_0 unabhängig. Dagegen hängt α von der Leitfähigkeit σ ab sowohl dann, wenn σ von Exemplar zu Exemplar sich ändert, wie auch dann, wenn σ durch Temperatur geändert wird. Der Zusammenhang zwischen α und σ kann ausgedrückt werden in der Form:

$$\alpha = k\sigma^n$$

mit

$$n = -0{,}7.$$

Die Abhängigkeit von α von der absoluten Temperatur ist gegeben durch

$$\log \alpha = a + \frac{b}{T}.$$

$b = 7000$.

Schreiben wir demgegenüber die Formel für die Leitfähigkeit

$$\log \sigma = A - \frac{B}{T},$$

wo $B = 10000$ beträgt, und stellen wir uns σ als Produkt des Dissoziationsgrades und der Beweglichkeit vor, so würde man folgern, daß die Vergrößerung der Leitfähigkeit zu 70% einer Vergrößerung der Beweglichkeit und zu 30% dem Anwachsen der Dissoziation zuzuschreiben ist. Es ist interessant, diese Konsequenz mit der auf einem ganz anderen Wege (Abschrecken durch rasche Abkühlung) gewonnenen Erkenntnis, daß im Quarz 65% von B auf Kosten der Beweglichkeit und 35% auf Kosten der Dissoziation kommen.

Eine künstliche Leitfähigkeitserhöhung durch Röntgenstrahlung ändert die Rückdiffusion nicht.

Während der Rückdiffusion sinkt die Raumladung; das Gesetz ihrer Verteilung, das durch die Größe der Polarisationskapazität gemessen wird, bleibt unverändert. Ein Rückgang der Spannung um 78% ändert den Kapazitätswert nicht um 5%.

Mechanismus der Polarisationsbildung im Kalkspat.

Die Tatsache, daß die spezifische Leitfähigkeit der voll ausgebildeten Polarisationsschicht etwa 10^6mal kleiner ist als in der Mitte desselben Kristalls und daß die Kristalle amerikanischen Ursprungs, die keine Polarisation aufweisen, etwa die gleiche Leitfähigkeit haben wie diese Schicht, läßt vermuten, daß die Leitung im Kalkspat bei Zimmertemperatur auf die Ionen einer Beimengung zurückzuführen ist. Die Ausbildung der Polarisation allein auf der Kathodenseite wird man durch einen starken Unterschied der Beweglichkeiten der Ionen verschiedener Vorzeichen zu erklären geneigt sein. Nehmen wir an, daß die negativen Ionen der Beimengung beweglich sind, während die Beweglichkeit der positiven etwa um so viel kleiner ist, wie die Restleitfähigkeit der Polarisationsschicht kleiner als die Leitfähigkeit des Kristallinneren ist, also ungefähr 10^{-6}mal. Dann erklärt sich die positive Raumladung durch eine Abänderung der beweglichen negativen Ladungen aus der Polarisationsschicht.

Wir setzen die Zahl der negativen Ionen pro Kubikzentimeter im Abstand x von der Kathode gleich n, während n_0 die normale Ionendichte bezeichnet. Ist e die Ladung, u die Beweglichkeit und D der Diffusionskoeffizient dieser Ionen, so haben wir für den Ionentransport durch das elektrische Feld $E = \frac{dV}{dx}$ pro Sekunde,

$$dn = u \,.\, n \,.\, \frac{dV}{dx}.$$

Und für die Rückkehr infolge der Diffusion

$$dn = -Dn\frac{dn}{dx}.$$

Im Gleichgewichtszustand, als welchen wir den Polarisationszustand wohl nach den beschriebenen Erfahrungen ansehen dürfen, gilt dann:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{D}{u}\frac{dn}{dx}.$$

Andererseits wird die Raumladung gegeben durch

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{-4\pi e}{\varepsilon}(n_0 - n),$$

$$\frac{dV}{dx} = \frac{-4\pi e}{\varepsilon}\int_x^\infty (n_0 - n)\,dx$$

$$\frac{dn}{dx}\frac{1}{\int_x^\infty (n_0 - n)\,dx} = \frac{4\pi e}{\varepsilon}\frac{u}{D}.$$

Setzen wir gemäß den Ergebnissen der Abschleifversuche:

$$n = n_0(1 - e^{-\alpha x})$$

so folgt:

$$\alpha^2 = \frac{4\pi e}{\varepsilon}\frac{u}{D}.$$

Die Dicke des äquivalenten Polarisationskondensators d ergab sich für verschiedene Exemplare verschieden von $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $20 \cdot 10^{-4}$ cm. α lag folglich in den Grenzen $2 \cdot 10^4 > \alpha > 5 \cdot 10^2$. Nehmen wir $d = 2 \cdot 10^{-4}$ cm; $\alpha = 5 \cdot 10^3$ 1/cm an, dann ist $u/D = 3 \cdot 10^{16}$.

Wir wollen ferner versuchsweise die Konzentration der Beimengung gleich 10^{-8} setzen, dann hat n_0 die Größenordnung von 10^{13} und $dn/dx = 0{,}5 \cdot 10^{17}$.

Bei der Rückdiffusion nimmt die Raumladung in einigen Monaten, d. h. in 10^7 sec auf die Hälfte ab. Wir wollen daraus den Diffusionskoeffizienten D bestimmen:

$$D = \frac{0{,}5 \cdot 10^{17}}{10^{13} \cdot 0{,}5 \cdot 10^{17}} \cdot 10^7 = 10^{-24},$$

$$u = 3 \cdot 10^{16} \cdot 10^{-24} = 3 \cdot 10^{-8}\ \text{cm/sec}$$

oder im üblichen Maß im Felde 1 Volt/cm: $u_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$ cm/sec · cm/Volt, was nicht widersinnig ist.

Dagegen erhält man unabhängig von der willkürlichen Annahme über den Dissoziationsgrad aus der Dicke der Polarisationsschicht:

$$\frac{D}{u} = 3 \cdot 10^{-17}$$

statt des universellen Wertes $kT = 4 \cdot 10^{-14}$. Die Rückdiffusion sollte tausendmal langsamer gehen als man aus der Wärmebewegung zu erwarten

hätte, um die Konzentration der Ladungen in einer Schicht von $2 \cdot 10^{-4}$ cm zu erklären.

Noch merkwürdiger erscheint die Tatsache, daß bei Zimmertemperatur von Anfang an (nach wenigen Sekunden) sich dasselbe normale α zeigt, das wir für ein Gleichgewicht ausgerechnet haben. Bei einer Beweglichkeit $3 \cdot 10^{-8}$ brauchen die Ionen etwa 10^4 sec, um im Felde 1000 Volt/cm die Polarisationsschicht von $2 \cdot 10^{-4}$ Dicke zu durchsetzen. Man sieht also nicht ein, wieso man von Anfang an den richtigen Wert von α bekommt. Allerdings sind die überschüssigen Ionen in den ersten Sekunden gar nicht entfernt. Die volle Ausbildung einer Polarisation braucht auch bei Zimmertemperatur ungefähr 10^6 sec.

Soweit man aber die Rückdiffusion nicht als Wärmebewegung auffassen darf, hat die ganze Rechnung nur formellen Wert und führt vorläufig zu keiner physikalischen Erklärung der konzentrierten Polarisation. Außerdem ist der aus Rückdiffusionsversuchen entnommene Wert des Diffusionskoeffizienten $D = 10^{-24}$ sicher zu tief, da auch bei diesen Versuchen die Rückdiffusion durch das elektrische Feld aufgehalten wurde.

Eine Aufklärung der Verhältnisse bei einer konzentrierten Polarisation scheint die Untersuchung zu bringen, die B. Hochberg und V. Joffé kürzlich unternommen haben und die gleichzeitig gedruckt wird.

Polarisationsbildung in anderen festen dielektrischen Stoffen.

V. Kondratjev hat eine große Anzahl verschiedener Stoffe untersucht. Es zeigte sich, daß das allgemeine Verhalten in bezug auf Raumladungsbildung den beschriebenen Eigenschaften der Kalkspatkristalle ähnlich war. Quantitativ zeigten sich weitgehende Abweichungen. Wie immer bei diesen Stoffen spielt die Temperatur eine ausschlaggebende Rolle. Mit steigender Temperatur wächst nämlich sehr rasch die Leitfähigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit; die maximale Polarisationsspannung sinkt, während die Kapazität sich verhältnismäßig wenig ändert. In der folgenden Tabelle sind Angaben über 25 Stoffe wiedergegeben. Da die gemessenen Werte von Exemplar zu Exemplar stark wechseln, hat es keinen Zweck, die genauen Meßergebnisse anzuführen; es sind daher nur die Größenordnungen angegeben. In einigen Fällen sind zur Übersicht zwei Temperaturen angeführt. Ist die Kapazität C_P größer als 50 cm/cm², so haben wir es mit einer konzentrierten Raumladung zu tun, ist $C_P < 10$ cm, so ist die Ladung diffus verteilt. Eine elektrolytische Polarisation ist dann unwahrscheinlich, wenn P sehr viel größer als 2 Volt gefunden wurde.

Stoff	Zustand, sonstige Angaben	Temperatur °C	Leitfähigkeit 1/Ω	Potential Volt	Maxm. Polar. %	Kapazität cm/cm²	Diffusion Halbwertzeit sec
$CaCO_3$	Einkristall	150	10^{-12}	100	≲ 100	3000	10^4
	gepr. Pulver	190	10^{-14}	100	60	10	60
Marmor		20	10^{-13}	100	70	100	
		240	10^{-11}	100	50	10	—
Perlmutter		75	10^{-13}	75	50	5000	10^4
		145	10^{-12}	75	30	1000	200
$MgCO_3$		25	10^{-12}	100	50	1000	10^4
$BaCO_3$	Pulver	320	10^{-12}	100	25	1000	10^3
$NaNO_3$	Einkrist.	40	10^{-12}	100	90	50	10^2
	Pulver	115	10^{-11}	100	15	50	—
$AgNO_3$	Einkristall	20	10^{-13}	90	50	10	20
$KzSO_4$	Einkristall	75	10^{-13}	90	25	10	10^3
$CuSO_4$	Einkristall	70	10^{-12}	90	50	10	—
$BaSO_4$		130	10^{-11}	100	≲ 100	100	—
		320	10^{-9}	100	0	—	—
$AlPO_4$	Pulver	120	10^{-13}	90	60	10	—
CdJ_2		90	10^{-10}	60	60	100	30
		154	10^{-9}	60	70		
ZnS	Pulver	180	10^{-12}	100	90	10	500
Al_2O_3	Pulver	150	10^{-11}	80	50	100	—
KCO_7	Einkristall	120	10^{-12}	90	50	10	—
Glimmer	Einkristall	100	10^{-13}	100	90	4	—
Schiefer		215	10^{-}	100	20	100	10^4
Lithogr. Stein		50	10^{-10}	90	30	100	100
Achat		90	10^{-10}	45	30	100	—
Zement		80	10^{-11}	100	40	100	100
		250	10^{-8}	8	20	—	40
Zahnzement		90	10^{-10}	100	40	100	100
Crownglas		100		100	≲ 100	5	10^3
Bohrsaures Natrium		20	10^{-10}	100	35	10^5	10^3
Leinölfirnis		150	10^{-13}	100	90	100	10^3
Pech		20	10^{-11}	90	80	10	—

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und der Hochspannungspolarisation an Salpeterkristallen.

Von **Boris Hochberg** und **Valentine Joffé** in Leningrad.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1930.)

Die elektrische Leitfähigkeit und die Bildung der Polarisation wurden an $NaNO_3$-Kristallen untersucht. Es wurde die Abhängigkeit des Reststromes von der Temperatur und der äußeren Potentialdifferenz bestimmt. Das Verhältnis der EMK der Polarisation zum angelegten Potential nimmt bei einer Steigerung der Temperatur und einer Zunahme des Potentials ab und verschwindet vollständig in der Gegend von 150 bis 190° C. Die Raumladungen, welche die Polarisation bewirken, sind in dünnen Schichten an beiden Elektroden konzentriert. Die Bildung solcher in dünnen Schichten konzentrierter Raumladungen sind der Anwesenheit von Beimengungen zuzuschreiben; je reiner der Kristall ist, desto kleiner ist die entstehende Polarisation. Die Verunreinigung der dünnen Kristallschichten, die der Oberfläche naheliegen, vergrößert beträchtlich den Wert der sich bildenden Polarisation; nachdem die verunreinigten Schichten an beiden Elektroden weggeschliffen sind, kehrt der Kristall in seinen ursprünglichen Zustand zurück und zeigt wieder nur ganz schwache Polarisation. Die in der Polarisationsschicht angehäufte Raumladung wächst mit der Dauer der Diffusion.

Einleitung. Die Untersuchung des Durchgangs des elektrischen Stroms durch Dielektrika zeigte, daß bei einer konstant angelegten Potentialdifferenz der Strom sich ändert; oft sinkt er dabei auf ein Hundertstel und Tausendstel seines Anfangswertes. Wie die Untersuchungen von A. Joffé* erwiesen, wird dieser mit der Zeit entstehende Stromabfall durch die Bildung einer Raumladung hervorgerufen, wobei die entgegengesetzte EMK der Polarisation in diesen Fällen nahezu den Wert der angelegten Potentialdifferenz erreicht. Die elektrische Leitfähigkeit σ_0 der Dielektrika bleibt konstant; für deren Bestimmung ist es aber notwendig, die Polarisation zu berücksichtigen. Die elektrische Leitfähigkeit wird am einfachsten aus der Stromstärke J_0 bestimmt, die im ersten Moment nach dem Anlegen eines Potentials V fließt, solange die Polarisation sich noch nicht gebildet hatte. Dann ist $\sigma_0 = J_0/V$. In den Fällen, wo der Strom mit der Zeit rasch abfällt, wird die Größe des Anfangsstroms durch eine Extrapolation der Kurve $J = F(t)$ zur Anfangszeit bestimmt.

---

* Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

Die so bestimmte elektrische Leitfähigkeit bleibt für eine bestimmte Temperatur und ein gegebenes Stück $NaNO_3$ konstant und hängt von der Potentialdifferenz, bei welcher die Messung ausgeführt wurde, nicht ab.

Bei einer Steigerung der Temperatur steigt auch die elektrische Leitfähigkeit des $NaNO_3$ nach der Formel $\sigma_0 = A e^{-B/T}$, wo T die absolute Temperatur, A und B Konstanten sind. Die Größe B hängt mit der Dissoziationsarbeit des Ions im Kristallgitter zusammen.

Ist die Messung des Anfangsstroms wegen seines raschen Abfalls sehr erschwert, so ziehen manche Forscher vor, den nach genügender Zeit erreichten nahezu konstanten Reststrom J_r zu messen, der als Folge eines gewissen Gleichgewichtszustandes der Polarisation entsteht. In diesen Fällen ist es bequem, eine andere Größe einzuführen, die die Eigenschaft des Dielektrikums charakterisiert, und zwar die Größe $J_r/V = \sigma_r$, die wir „Restleitfähigkeit" nennen werden. Fast alle anomalen Eigenschaften der Dielektrika bezogen sich auf diese Größe, die keinen einfachen physikalischen Sinn hat.

Für einige Stoffe (NaCl und Glimmer*) zeigte sich, daß sich die Restleitfähigkeit mit der Temperatur nach dem Gesetz $\sigma_r = A e^{-B/T}$ ändert, wobei die Restleitfähigkeit mit der Temperatur rascher als die wirkliche elektrische Leitfähigkeit wächst.

Diese Abhängigkeit der Restleitfähigkeit von der Temperatur weist darauf hin, daß die Gleichgewichtspolarisation auch eine Funktion der Temperatur ist; wobei je niedriger die Temperatur, desto größer die Differenz zwischen σ_0 und σ_r, desto näher liegt folglich die EMK der Polarisation zum Wert der angelegten Potentialdifferenz.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Restleitfähigkeit und der Bildung der Polarisation in $NaNO_3$-Kristallen, die schon früher gemessen wurde*, wobei man fand, daß die Polarisation sich nur bei niedrigen Temperaturen bildet und bei der Temperatur von ungefähr 130° vollständig verschwindet.

Das Meßverfahren. Die $NaNO_3$-Kristalle wurden durch Kristallisation aus einer Schmelze hergestellt. Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde den Kristallen die Form einer Platte gegeben, 0,05 bis 0,5 cm dick, mit einem Flächeninhalt von 0,5 bis 3 cm^2. Die ebene Fläche der Elektroden war die Spaltungsfläche des Kristalls. Die Elektroden wurden auf die Kristalle in verschiedener Weise aufgebracht: die Platinelektroden durch Kathodenzerstäubung, die Cadmiumelektroden durch

* N. Ussataia und B. Hochberg, ZS. f. Phys. **46**, 88, 1927.

Verdampfung im Vakuum, Graphitelektroden durch Anstreichen mit einem weichen Bleistift.

Der Kristall wurde zwischen den Elektroden A und B eingeklemmt (siehe Fig. 1) und in einen elektrischen Ofen gesetzt. Die Temperatur des Kristalls wurde mittels eines Thermoelements gemessen.

Die Messung des Stromes wurde nach der in Fig 1 angegebenen Schaltung ausgeführt, mittels eines Saitenelektrometers E und eines bekannten Widerstandes r. Mit Hilfe der Umschalter D und D_1, die sich an gemeinsamer Achse befanden, konnte man zunächst die Elektrode A mit dem Potential V verbinden; erst kurz nachher wurde dann der Umschalter D_1 umgeschaltet; somit wurde der Kapazitätsstrom zur Erde abgeleitet.

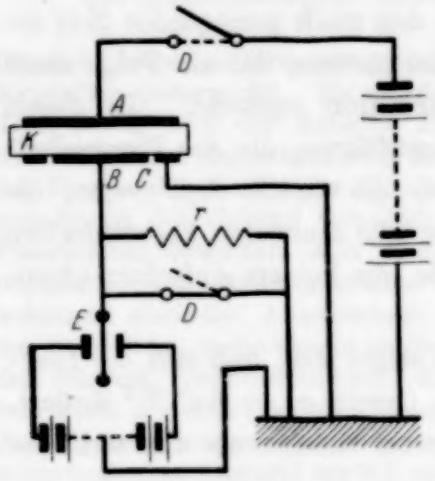


Fig. 1.

Mit dieser Schaltung konnte der Strom ungefähr 0,1 bis 0,2 sec nach dem Anlegen des Potentials gemessen werden, wobei eine photographische Registrierung nicht angewandt wurde. Im Falle einer langsamen Änderung des Stromes mit der Zeit konnte man ohne besondere Fehler den so gemessenen Strom für den Anfangsstrom halten.

Die Messung des Reststroms wurde nach derselben Schaltung ausgeführt, sofern der Wert des Stromes größer als 10^{-11} Amp. war. Die Widerstände wurden von $2{,}5 \cdot 10^9\,\Omega$ bis $10^5\,\Omega$ geändert.

Kleinere Stromstärken als 10^{-11} Amp. wurden durch Aufladung des Elektrometers mit einer parallel eingeschalteten Kapazität gemessen.

Die Messungen der Abhängigkeit der elektrischen Anfangs- und Restleitfähigkeit zeigten, daß die Anfangsfähigkeit dem Gesetz $\sigma_0 = A e^{-B/T}$ folgt, wobei die Resultate mit den früher erhaltenen Angaben gut zusammenfielen*.

Die Messung der elektrischen Restleitfähigkeit zeigte, daß die Polarisation sich unter ungefähr 150° C zu bilden anfängt; wir sind aber zunächst nicht imstande gewesen, die Temperaturabhängigkeit für σ_r festzustellen, da wir bei denselben Temperaturen ganz verschiedene Werte σ_r bekamen.

Wie sich dann ergab, wurde diese Unbestimmtheit in der Messung der elektrischen Restleitfähigkeit hauptsächlich dadurch hervorgerufen, daß

* ZS. f. Phys. **46**, 88, 1927.

ihre Größe vom Wert der angelegten Potentialdifferenz abhängt, d. h. daß der Reststrom dem Ohmschen Gesetz nicht genügt; die Abweichungen fangen schon bei kleinen Potentialdifferenzen an. Es mußten daher bei jeder Temperatur die Messungen der elektrischen Restleitfähigkeit als eine Funktion der angelegten Potentialdifferenz ausgeführt werden. Die Messungen wurden gewöhnlich bei Potentialdifferenzen 10, 20, 40, 80, 160, 320, 650, 1300 und 3000 Volt angestellt.

Die Ergebnisse der Messungen. In der Tabelle 1 sind die erhaltenen Resultate angeführt; die elektrische Restleitfähigkeit σ_r ist für einige

Tabelle 1.

$t = 40^0$ C. $\sigma_0 = 2{,}15 \cdot 10^{-12}$.

V (Volt):	20	40	80	160	320	650	1300
$\sigma_r \left(10^{12} \frac{1}{\Omega}\right)$ . . .	1,95	2,5	3,75	6,0	9,5	12	14,5
P (Volt)	18	35	66	115	180	285	420

$t = 63^0$ C. $\sigma_0 = 1{,}3 \cdot 10^{-11}$.

V (Volt):	10	20	40	80	160	320	650	1300
$\sigma_r \left(10^{11} \frac{1}{\Omega}\right)$ . . .	1,7	1,95	2,5	3,75	5,5	7,8	9,8	11,1
P (Volt)	8,7	17	32	57	95	128	160	180

$t = 80^0$ C. $\sigma_0 = 4{,}5 \cdot 10^{-11}$.

V (Volt):	10	20	40	80	160	320	650	1300
$\sigma_r \left(10^{11} \frac{1}{\Omega}\right)$ . . .	1,1	1,25	1,5	1,8	2,25	2,9	3,4	3,9
P (Volt)	7,5	14	26,5	48	78	120	160	174

$t = 93^0$ C. $\sigma_0 = 9{,}5 \cdot 10^{-11}$.*

V (Volt):	10	20	40	60	160	320
$\sigma_r \left(10^{11} \frac{1}{\Omega}\right)$ . . .	3,1	3,4	4,05	4,75	5,7	7,6
P (Volt)	6,8	12,8	23	40	64	64

$t = 113^0$ C. $\sigma_0 = 3{,}6 \cdot 10$.

V (Volt):	10	20	40	80	160	320
$\sigma_r \left(10^{10} \frac{1}{\Omega}\right)$ . . .	1,95	1,95	2,0	2,2	2,3	2,9
P (Volt)	4,6	9,2	18	31	57	62

$10^3/T$	2,08	2,14	2,30	2,52	2,59	27,4	2,83	2,98	3,19	3,32
$\log \sigma_0$	8,60	8,25	9,71	10,81	10,56	11,98	11,65	11,11	12,33	13,76

* Die in der Tabelle gegebenen Werte sind für diese Temperaturen aus der Abhängigkeit des σ_0 von T interpoliert.

Temperaturen und verschiedene Potentialdifferenzen V angegeben, wobei die $NaNO_3$-Kristalle durch Kathodenzerstäubung mit Pt-Elektroden belegt wurden. Die Fläche der Elektroden $S = 0{,}12$ cm², die Dicke $d = 0{,}20$ cm Wie σ_0, so gibt auch σ_r die Leitfähigkeit der Platten an. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist gleich

$$\sigma = \frac{\sigma_0 d}{S}.$$

Die Werte von P geben die maximale Größe der Polarisation bei einer gegebenen Potentialdifferenz; sie wurden aus dem Verhältnis des Reststroms zu dem Anfangsstrom bestimmt.

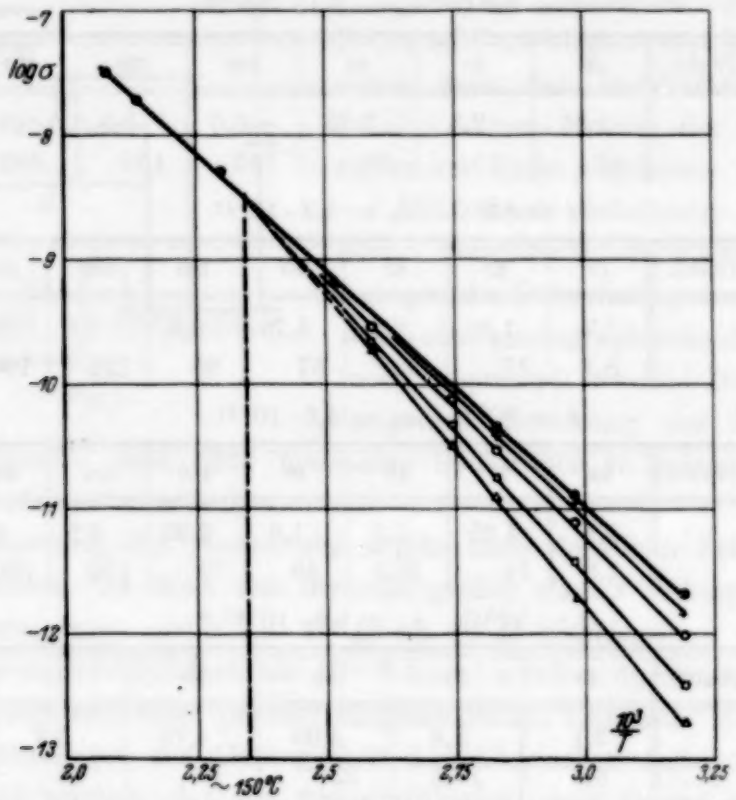


Fig. 2.

Die Abhängigkeit der Rest- und Anfangsleitfähigkeit ist in der Fig. 2 dargestellt, wo die Punkte sich auf σ_0 beziehen, die Kreuze auf σ_r bei 1300 Volt, die Kreise auf σ_r bei 320 Volt, die Quadrate auf σ_r bei 80 Volt und die Dreiecke auf σ_r bei 20 Volt.

In die Fig. 3 sind analoge Angaben für denselben $NaNO_3$-Kristall eingezeichnet, nur daß in diesem Falle das durch Verdampfung niedergeschlagene Cadmium als Elektrode diente.

Die geometrischen Dimensionen des Kristalls blieben dieselben.

Die Anfangsleitfähigkeit behielt in diesem Falle genau denselben Wert wie bei Pt-Elektroden, während σ_r viel kleiner wurde, nachdem der Kristall bis ungefähr 200° C durchgewärmt war.

Aus dem Vergleich der angeführten Resultate mit den früheren ersieht man, daß die Polarisation im Falle der Cd-Elektroden größer ist und erst bei einer höheren Temperatur verschwindet.

Der Einfluß der Durchwärmung des Kristalls muß einer Diffusion des Cd ins Kristallinnere zugeschrieben werden. Weiter unten wird diese Frage eingehender betrachtet werden.

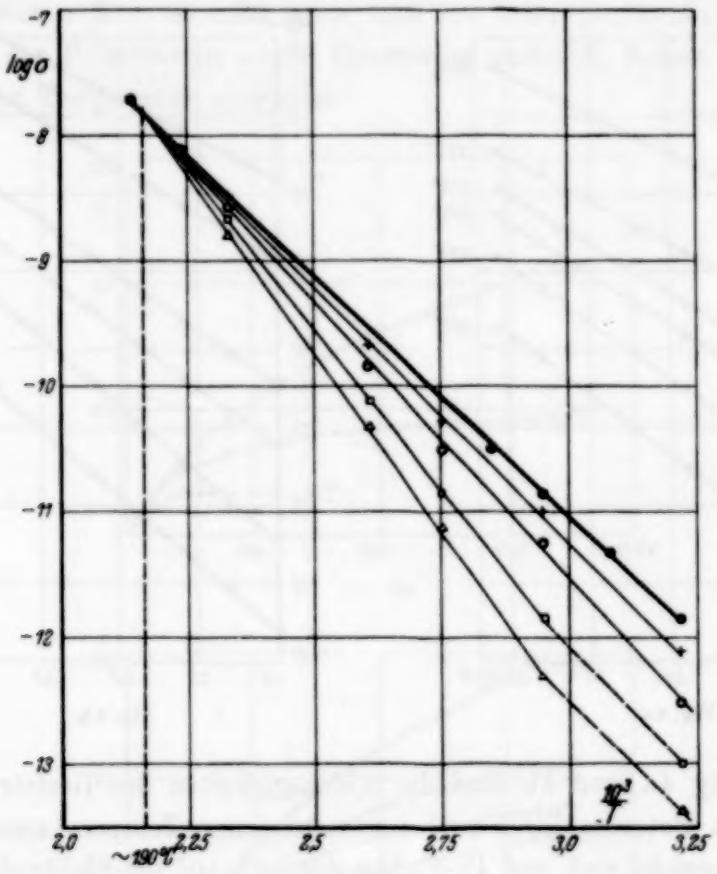


Fig. 3.

Wie man aus den Fig. 2 und 3 ersehen kann, wird die Abhängigkeit des σ_r von der Temperatur bei einer gegebenen Potentialdifferenz V ziemlich gut durch die Formel $\sigma_r = A e^{-B_r/T}$ dargestellt, wobei der Koeffizient B_r mit steigendem V sich dem der Anfangsleitfähigkeit entsprechenden Werte nähert.

Der auf den Diagrammen erhaltene Fächer der geraden Linien, die die Abhängigkeit des $\log \sigma_r$ von $1/T$ darstellen, ist von der oberen Seite

durch eine gerade Linie für die Anfangsleitfähigkeit begrenzt. Die Angaben, die in den Tabellen 1 und 2 mitgeteilt sind, weisen darauf hin, daß die Restleitfähigkeit sich bei kleinen Potentialdifferenzen fast gar nicht mehr ändert: eine Änderung des V von 10 auf 20 Volt beeinflußt die Restleitfähigkeit viel weniger als ein Übergang von 20 auf 40 Volt. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß der Fächer der Geraden auch von der unteren Seite begrenzt ist, d. h. daß die Restleitfähigkeit auch für kleine V einen konstanten Wert hat. Die Untersuchung der Frage über die untere Grenze der Restleitfähigkeit wird von uns noch eingehender durchgeführt werden.

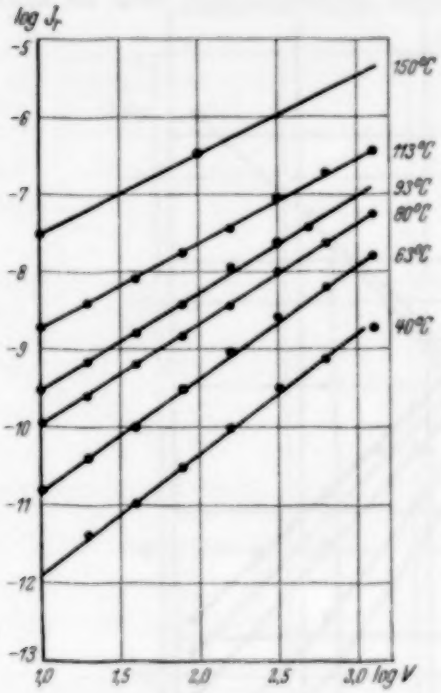


Fig. 4a.

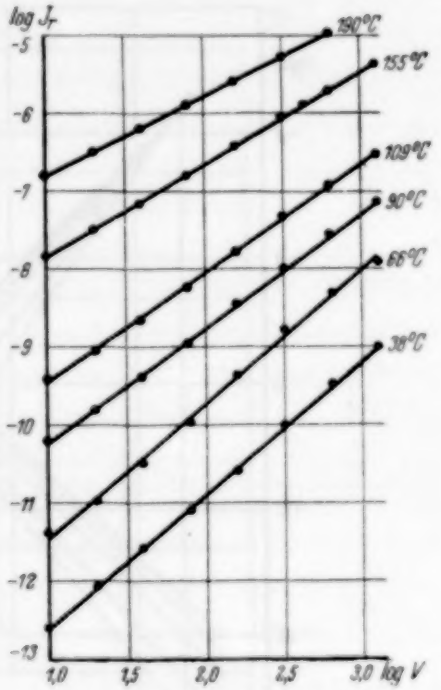


Fig. 4b.

In den Fig 4a und 4b sind die Abhängigkeiten des Reststroms von der angelegten Potentialdifferenz bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben (4a bezieht sich auf Pt-Elektroden, 4b auf Cd-Elektroden).

Die Abhängigkeit des σ_r von V wird gut durch die Formel $\sigma_r = kV^\alpha$ dargestellt, wo $\alpha \geqq 0$ ist.

Der Fall $\alpha = 0$ deutet das Verschwinden der Polarisation an. Je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Messungen durchgeführt werden, desto größer ist α.

In den Fig. 5a und 5b sind die Kurven der Abhängigkeit der EMK der Polarisation von der angelegten Potentialdifferenz (5a: Pt-Elektroden und 5b: Cd-Elektroden) dargestellt.

Tabelle 2.

Im Falle einer Pt-Elektrode.

t °C:	150	113	93	80	63	40
α	0	0,10	0,22	0,30	0,44	0,58

Im Falle einer Cd-Elektrode.

t °C:	190	155	109	90	66	38
α	0	0,18	0,38	0,46	0,68	0,72

Aus diesen Kurven sieht man, daß bei einer gegebenen Temperatur die EMK der Polarisation einem Grenzwert zustrebt, dessen Betrag beim Steigen der Temperatur abnimmt.

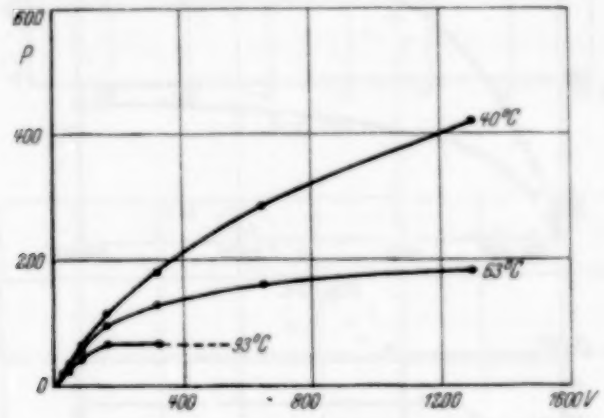


Fig. 5a.

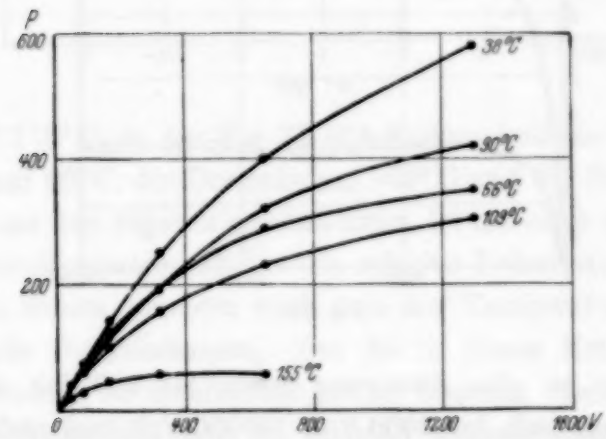


Fig. 5b.

Der Vergleich der Fig. 5a und 5b zeigt besonders scharf den Einfluß einer Durchwärmung mit Cadmiumelektroden auf den Wert EMK der Polarisation. Die bei diesen Versuchen angewandten Feldstärken bis

4000 Volt/cm reichen noch nicht aus, um den Maximalwert der Polarisation zu erhalten. Es wurden deshalb dünnere Kristallplatten (1 mm) und größere Potentialdifferenzen (3000 Volt) angewendet, so daß die Feldstärke bis 30000 Volt/cm gesteigert wurde. Fig. 6a zeigt das Ergebnis sowohl vor einer Durchwärmung mit Metallelektroden (untere Kurve) wie nach einer Verunreinigung durch Diffusion aus Platinelektroden (obere Kurve). Besonders im letzteren Falle finden wir eine Sättigung bei 1200 Volt; der Maximalwert der Polarisation ist dabei 250 Volt.

Noch deutlicher tritt eine Sättigung für die in Polarisationsschichten angesammelte Elektrizitätsmenge Q ein, wie aus der entsprechenden Fig. 6b

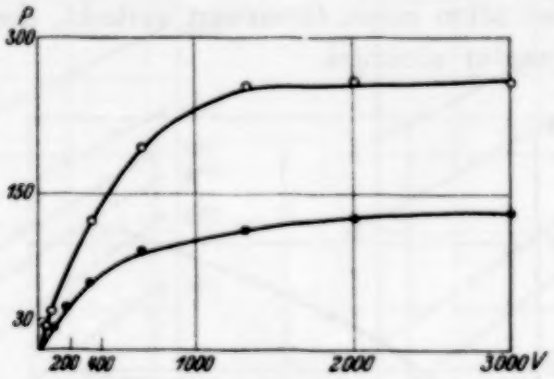


Fig. 6a.

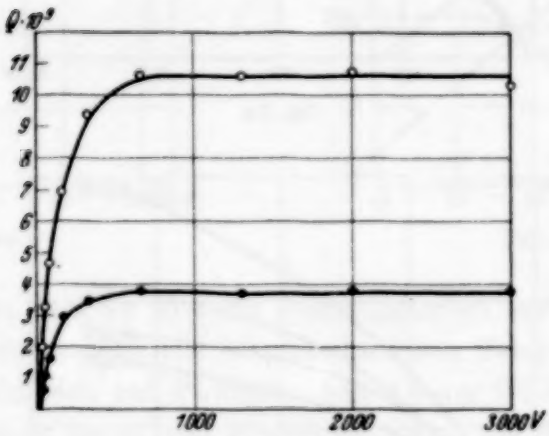


Fig. 6b.

hervorgeht. Hier ist eine Sättigung schon bei 600 Volt (6000 Volt/cm) erreicht und ändert sich bis 3000 Volt (30000 Volt/cm) nicht mehr.

Der relative Wert der Polarisation nimmt, sowohl bei einer Steigerung der Temperatur als auch bei einer Zunahme der äußeren Potentialdifferenz ab; in beiden Fällen steigt dabei der durch den Kristall fließende Strom. Es liegt die Frage nahe, ob die Polarisation allein eine Funktion des durch

den Kristall fließenden Stromes ist. In den Fig. 7a und 7b sind die Abhängigkeiten des Verhältnisses P/V von J_0 bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene äußere Potentialdifferenzen in den Fällen der Pt- und Cd-Elektroden eingetragen.

In der Fig. 7a (Pt-Elektroden) beziehen sich die Punkte auf 40° C, die Kreise auf 63° C, die Quadrate auf 80° C, die Dreiecke auf 93° C und

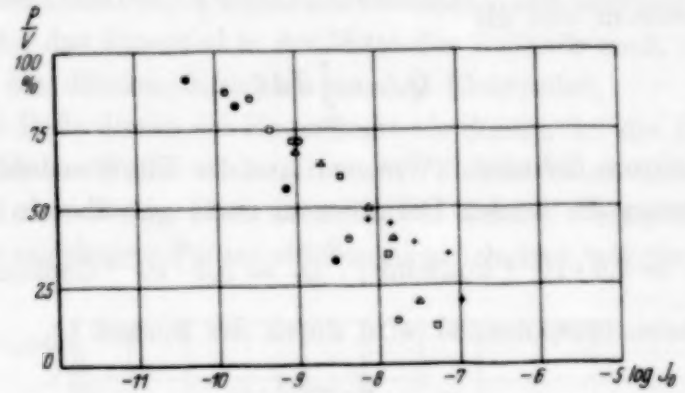


Fig. 7a.

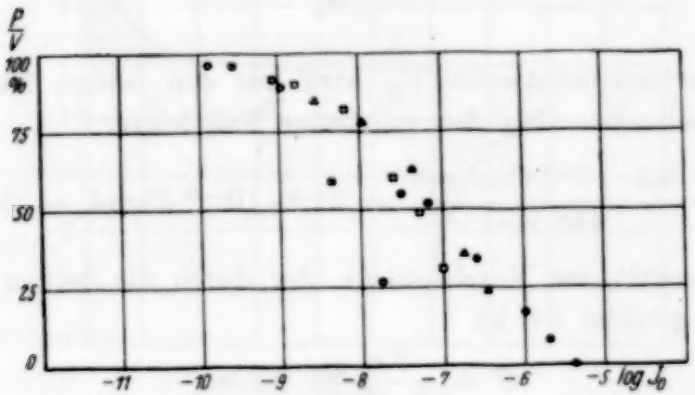


Fig. 7b.

die Kreuze auf 113° C; in der Fig 7b (Cd-Elektroden) die Kreise auf 66° C, die Quadrate auf 90° C, die Dreiecke auf 109° C und die Punkte auf 155° C.

Wie man aus den Figuren ersehen kann, ist die oben erwähnte Voraussetzung nur unvollkommen erfüllt: die relative Polarisationsbildung hängt nicht nur vom Strom, sondern auch von der Temperatur ab.

Der Sitz der Raumladungen. Um die in einem Kristall entstandene Polarisation genauer zu beschreiben, ist es bequem, noch eine Größe einzuführen: das Verhältnis der im Kristall angesammelten Elektrizitätsmenge zur EMK der Polarisation. Diese Größe werden wir Polarisationskapazität nennen.

Die Abhängigkeit des Stromes von der Zeit wurde für einen Kristall bei einer Elektrodenfläche $S = 0{,}12\,\text{cm}^2$ und einer Dicke $D = 0{,}2\,\text{cm}$ bei der

Temperatur 80° C untersucht. Die Potentialdifferenz betrug $V = 320$ Volt. Es wurde dann der durch die entstandene Polarisation bedingte Rückstrom gemessen.

Die im Kristall angesammelte Elektrizitätsmenge wurde als

$$Q_L = \int_0^\infty (J - J_r)\, dt$$

für den Ladestrom und als

$$Q_r = \int_0^\infty J\, dt$$

für den Rückstrom definiert. Wie man aus der Fig. 8 ersieht (schraffierte Fläche), stimmen die beiden Definitionen recht gut überein:

$$Q_L = 5{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ Coulomb}; \quad Q_r = 5{,}3 \cdot 10^{-9} \text{ Coulomb}.$$

Das Polarisationspotential wird durch die Formel

$$P = \frac{J_0 - J_r}{J_0} V$$

definiert.

Die Polarisationskapazität C_p wird aus den beiden Messungen als $C_p = Q/P$ bestimmt. Für den gegebenen Fall folgte:

$$C_p = \frac{5{,}4 \cdot 10^{-9} \text{ Coulomb}}{248 \text{ Volt}} = 21{,}8 \cdot 10^{-12} \text{ Farad} = 24 \text{ cm}.$$

Die Kapazität des Kondensators, der durch die beiden Elektroden des Kristalls gebildet ist, ist

$$C = \frac{S\varepsilon}{4\pi D} \backsimeq 0{,}4 \text{ cm},$$

wenn wir die dielektrische Konstante für die gegebene kristallographische Richtung gleich 8 annehmen.

So ist die Polarisationskapazität 60mal größer als die Kapazität des Kristalls selbst.

Man erhält einen entsprechenden Wert der Polarisationskapazität, wenn man annimmt, daß die Polarisationsspannung in einer dünnen Schicht von der Dicke

$$D = \frac{S\varepsilon}{4\pi C_p}$$

konzentriert ist.

Für das gegebene Beispiel hat D eine Größenordnung von hundertstel Millimeter.

Somit gehört die Polarisation in $NaNO_3$-Kristallen zu dem Typus einer Kalkspatpolarisation*, wo das ganze Potentialgefälle im Kristall in einer dünnen Schicht an der Elektrode konzentriert ist.

Es ist nun noch zu bestimmen, ob das Potentialgefälle in $NaNO_3$-Kristallen bei einer der Elektroden konzentriert ist, etwa an der Kathode, wie es z. B. in $CaCO_3$ der Fall ist, oder an beiden Elektroden.

Der Sitz der Polarisation wurde auf zweierlei Weise bestimmt: 1. mittels einer Sonde, die das Potential in der Mitte des Kristalls maß, und 2. durch Wegschleifen der dünnen Schichten an den Elektroden.

Im ersten Falle diente ein Platindraht als Sonde, der die Kristallplatte etwa in der Mitte erfaßte und mit einem Elektrometer verbunden war. Das Potential der Sonde blieb dauernd auf einem Werte, der ungefähr der Hälfte der angelegten Potentialdifferenz gleich war, während die Strom-

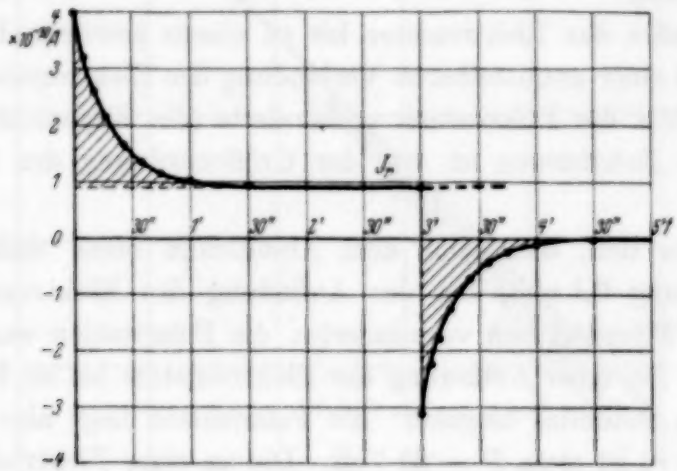


Fig. 8.

messung eine Ausbildung einer Polarisation anzeigte, die bis zu 70% an die angelegte Potentialdifferenz heranreichte.

Daraus folgt, daß das Potentialgefälle sich nicht an einer Elektrode, sondern an beiden ausbildet.

Der beschriebene Versuch könnte wohl einige Zweifel hervorrufen, besonders da die Stromrichtung nicht mit der kristallographischen Richtung der maximalen elektrischen Leitfähigkeit zusammenfiel.

Als Ergänzung zur Sonde wurde dann das Schleifverfahren verwendet, das von diesen Zweifeln frei ist.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, wobei die Polarisation ohne Stromdurchgang bei isolierten Belegungen nur langsam

* A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

verschwindet. Der Versuch wurde in einem mittels P_2O_5 getrockneten Raume ausgeführt, um die Wirkung der äußeren Leitfähigkeit zu vermeiden.

Der Kristall wurde auf einer unbeweglichen Elektrode befestigt, als zweite Elektrode diente dabei graphitiertes Schmirgelpapier, das an einem isolierten, sich drehenden Stäbchen angebracht war. Die unbewegliche Elektrode konnte auch gut isoliert werden.

Durch den Kristall wurde eine Zeitlang ein Strom durchgesandt; dann wurde die eine Elektrode geerdet, die andere mit einem Elektrometer verbunden. In dem beschriebenen Versuch wurde das Elektrometer bis zum Potential 40 Volt aufgeladen, wobei während einiger Minuten sein Potential sich nicht veränderte. Dann wurde die unbewegliche Elektrode isoliert, und nachdem das Abschleifen des Kristalls durch eine Drehung der anderen Elektrode ausgeführt worden war, wurde wieder das Elektrometer angehängt.

Man mußte das Elektrometer bis zu einem gewissen Potential vorladen, da bei einer unmittelbaren Verbindung des Elektrometers der Ladestrom die EMK der Polarisation verminderte (die Kapazität des Elektrometers samt Zuleitungen ist von der Größenordnung der Polarisationskapazität).

Es zeigte sich, daß nach dem Abschleifen einer dünnen Schicht (Größenordnung 0,1 mm) bei der Aufladung des Elektrometers bis zu 25 Volt sein Potential sich verminderte: die Polarisation war also kleiner als 25 Volt. Bei einer Aufladung des Elektrometers bis zu 15 Volt wuchs dagegen sein Potential langsam: die Polarisation liegt also zwischen 25 und 15 Volt; es ist etwa $P = 20$ Volt. Die an einer Elektrode befindliche EMK der Polarisation ist ungefähr der Hälfte der gesamten EMK gleich. Eine weitere Anschleifung des Kristalls übte schon keinen Einfluß mehr aus. Beide Versuche weisen darauf hin, daß das Potentialgefälle in $NaNO_3$-Kristallen in dünnen Schichten an beiden Elektroden konzentriert ist.

Diffusion der Beimengungen. Um den Einfluß einer Erhitzung des Kristalls mit angebrachten Elektroden klarzustellen, wurden aus einer Schmelze Kahlbaumschen $NaNO_3$-Präparates (zur Analyse mit Garantieschein) in einer Platinschale Kristalle hergestellt und durch Kathodenzerstäubung mit Platinelektroden versehen.

Der Kristall wurde ungefähr bis 100° C erwärmt und Messungen der Anfangs- und Restleitfähigkeit während der Abkühlung bei mehreren Temperaturen ausgeführt; dann wurde der Kristall bis ungefähr 190° C erwärmt und analoge Messungen im Gebiet 190 bis 100° C angestellt.

In der Fig. 9 sind die erhaltenen Resultate mitgeteilt, wobei die Werte der spezifischen Leitfähigkeit eingetragen sind. Die Anfangsleitfähigkeit (Punkte in der Fig. 9) hat sich nach der Erwärmung nicht geändert. Es ist zu bemerken, daß der Wert der Anfangsleitfähigkeit für diesen Kristall bedeutend kleiner war (ungefähr dreimal kleiner) als für die Kristalle, die aus anderen weniger reinen Präparaten hergestellt worden waren (siehe die oben angeführten Ergebnisse). Die Temperaturabhängigkeit für diesen

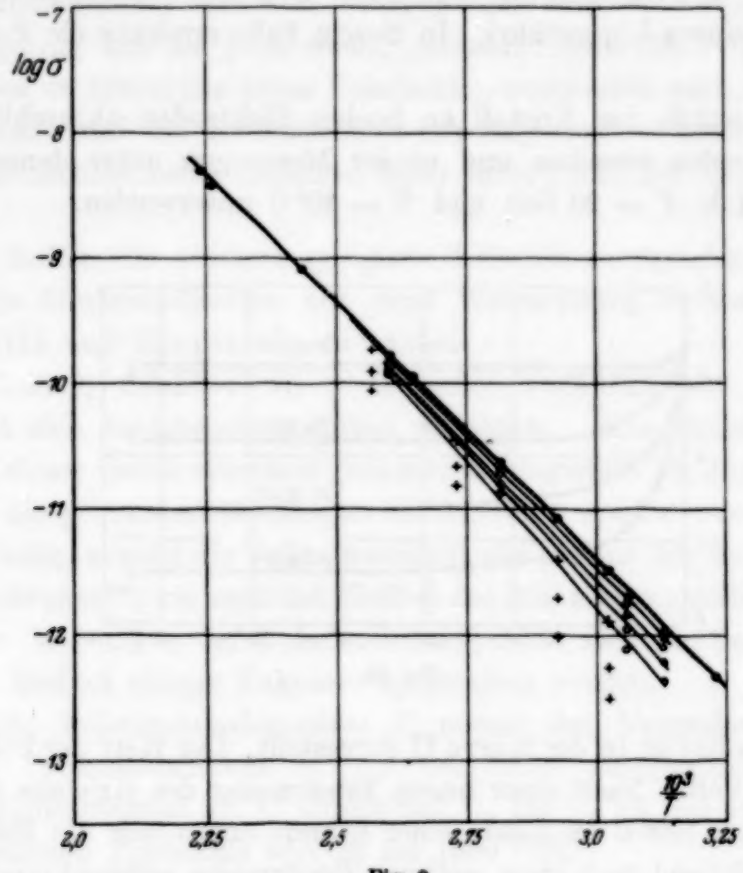


Fig. 9.

Kristall unterscheidet sich dagegen nicht von den Abhängigkeiten für andere Kristalle.

Der Gang der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur nach einer Erwärmung bis zu 100° C ist in der Fig. 9 durch Kreise, nach einer Erwärmung bis zu 190° C durch Kreuze gekennzeichnet. Die aufgetragenen Punkte beziehen sich, von unten an gerechnet, auf die Abhängigkeit des σ_r bei äußeren Potentialdifferenzen V, die sukzessive gleich 20, 80, 320 und 1300 Volt gewesen sind.

Die erhaltenen Resultate zeigen an, wie groß der Einfluß der Durchwärmung eines Kristalls mit Elektroden ist: während der Wert der An-

fangsleitfähigkeit sich gar nicht ändert, ist die Restleitfähigkeit nach der Erwärmung bedeutend vermindert worden.

Daß die Entstehung der Polarisation mit der Anwesenheit der Beimengungen in einem Kristall verbunden ist, wurde folgendermaßen gezeigt: ein Kristall, der aus Kahlbaumschen Präparaten erhalten war, wurde mit Elektroden bei einer Temperatur von ungefähr 190° C während mehrerer Stunden erwärmt; hierauf wurden die Strommessungen bei der Temperatur von etwa 40° C ausgeführt; V war dabei 20 Volt. Die Resultate sind in der Fig. 10, Kurve I, angeführt. In diesem Falle erreichte die Polarisation 13,6 Volt.

Darauf wurde der Kristall an beiden Elektroden abgeschliffen, mit neuen Elektroden versehen und wieder Messungen unter denselben Bedingungen, d. h. $V = 20$ Volt und $T = 40°$ C unterworfen.

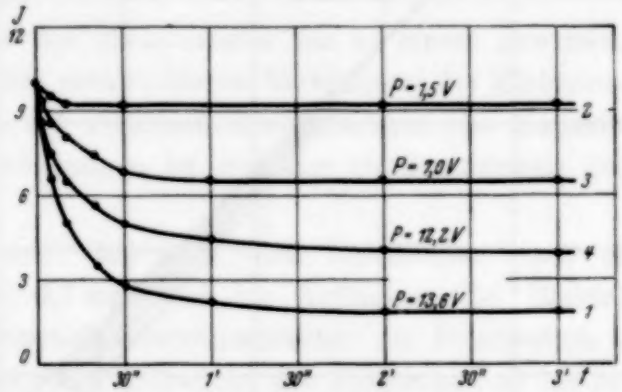


Fig. 10.

Das Resultat ist in der Kurve II dargestellt. Der Wert der Polarisation war nur 1,5 Volt. Nach einer neuen Erwärmung des Kristalls samt den Elektroden bei 190° C im Laufe einer Stunde ergab sich die Polarisation gleich 7,0 Volt, und nach einer weiteren Erwärmung während einer Stunde hatte die Polarisation 12,2 Volt erreicht.

Um zu kontrollieren, ob die Entstehung der Polarisation durch die aus der Elektrode diffundierten Beimengungen oder durch eine von den Elektroden unabhängige Änderung der äußeren Schichten bei der Erwärmung des Kristalls hervorgerufen wird, wurde folgender Versuch ausgeführt.

Ein Kristall aus Kahlbaumschem Salpeter wurde bei einer Temperatur von 40° C gemessen. Darauf wurden die Elektroden abgeschliffen und der Kristall in der Luft einige Stunden lang bei einer Temperatur von 190° C ohne Elektroden erwärmt. Nach der Abkühlung wurden die Elektroden aufgetragen und unter denselben Bedingungen die Messungen

ausgeführt. Man hat fast keine Veränderung in der minimalen Polarisation beobachtet, während eine wiederholte Erwärmung im Laufe einer Stunde, jetzt aber mit Elektroden, die EMK der Polarisation in demselben Grade vergrößerte, wie schon oben erwähnt.

Es kann als festgestellt gelten, daß die Entstehung einer an den Elektroden konzentrierten Polarisation, in $NaNO_3$-Kristallen, dem Einfluß der Beimengungen, die in den angegebenen Fällen aus den Elektroden in die naheliegenden Schichten übergegangen sind, zu verdanken ist.

Es gelang uns bis jetzt nicht, „absolut" reine $NaNO_3$-Kristalle zu bekommen, in denen gar keine Polarisation vorhanden wäre, vielleicht aus dem Grunde, daß die Kristallisation des Salpeters aus einer Schmelze in einer Platinschale keine Garantie dafür liefert, daß der Kristall wirklich rein ist.

Wir hoffen, im weiteren geeignete Kristalle genügender Größe durch mehrfache Umkristallisation aus einer Wasserlösung zu bekommen, wie es A. Joffé und Kirpitscheva* taten.

Schließlich möchten wir noch einige vorläufige auf Polarisationskapazität sich beziehende Angaben anführen. Eine eingehende Untersuchung dieser Größe erfordert genauere Bedingungen als diejenigen, unter welchen die genannten Messungen durchgeführt worden waren. (Z. B. ist es notwendig, sowohl die Vollkommenheit der Politur der Kristallfläche zu berücksichtigen**, wie auch den Einfluß der kristallographischen Richtung.) Genauere Messungen der Polarisationskapazität sind im Gange, hier soll nur der Einfluß einiger Faktoren besprochen werden.

1. Die Polarisationskapazität C nimmt bei Vergrößerung der angelegten Potentialdifferenz V und bei einem entsprechend steigenden Polarisationspotential ab, C nimmt auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ ab, bei einer Änderung des angelegten Potentials von 10 bis 1300 Volt.

Mit anderen Worten, bei der Zunahme der Potentialdifferenz in einer dünnen Schicht an der Elektrode nimmt seine Dicke zu.

2. Im Intervall der Temperatur von 40 bis 65° C ändert sich der Wert der Polarisationskapazität wesentlich nicht.

3. Bei der Zunahme der Menge von Beimengungen (nach der Erwärmung des Kristalls samt den Elektroden) steigt der Wert der Polarisationskapazität um einige Male. Es wächst also bei einer Vergrößerung der Beimengungen sowohl das Polarisationspotential wie auch (in einem noch höheren Grade) die im Kristall angesammelte Elektrizitätsmenge.

---

* Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 1916.

** Siehe die vorstehende Arbeit.

Physikalische Deutung der Ergebnisse. Die beschriebenen Versuche zeigen, daß ein Stromdurchgang in $NaNO_3$-Kristallen eine konzentrierte Raumladung erzeugt von derselben Art, die A. Joffé im Kalkspat beobachtet und beschrieben hatte. Wir dürfen annehmen, daß auch im Falle des $NaNO_3$ die Raumladungsdichte ϱ rasch mit dem Abstand x von der Elektrode abnimmt, nach einem Gesetz

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\alpha x}.$$

α gibt die relative Abnahme von ϱ pro 1 cm $\alpha = \frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dx}$. Ersetzt man die kontinuierlich verteilte Raumladung durch eine Flächenladung, die in einer solchen Entfernung von der Elektrode angebracht ist, daß sie dieselbe Polarisationsspannung P erzeugt, so hat man einen der Raumladung äquivalenten Kondensator von der Dicke D. Zwischen D und α besteht die Beziehung

$$D = \frac{1}{\alpha}.$$

Die Kapazität C des Kondensators ist

$$C = \frac{S\varepsilon}{4\pi D} = \frac{S\varepsilon}{4\pi}\alpha.$$

Im Abstand D fällt sowohl die Dichte wie das Potential auf $1/e$ des Maximalwertes an der Elektrode. Die maximale Feldstärke $(dP/dx)_{x=0}$ ist gleich der Feldstärke des äquivalenten Kondensators P/D.

In den angeführten Versuchen hatte D die Größenordnung von 10 μ; bei hohen Potentialen wächst diese Dicke und nimmt bei kleinen Feldstärken auf die Hälfte bis auf ein Drittel ab.

Diese Größenordnung der Dicke der Polarisationsschichten erklärt die Beobachtung, daß eine durch Diffusion aus den Elektroden erzeugte Änderung der äußersten Schichten die Polarisationsbildung stark, die Leitfähigkeit des ganzen Kristalls aber nur unmerklich beeinflußt.

Die Wirkung einer Durchwärmung des Kristalls könnte entweder durch Abdampfen von Beimengungen aus den Elektrodenschichten oder durch Hineindiffundieren einer Substanz in diese Schichten erklärt werden. Da eine Erwärmung des Kristalls mit freien nicht metallisch bedeckten Elektroden keinen Einfluß auf die Polarisation hatte, bleibt nur die zweite Möglichkeit übrig. Man muß wohl annehmen, daß die hineindiffundierenden schwer beweglichen Ionen die leichter beweglichen Na-Ionen ersetzen. Die Leitfähigkeit wird dabei vermindert, da die Potentialverteilung eine

viel kleinere Leitfähigkeit der Grenzschichten gegenüber dem mittleren Teil ergibt.

Die Tatsache, daß P_{max}/V mit steigenden V bei gleicher Temperatur abnimmt, könnte man auf den Beginn einer Stoßionisation in den Grenzschichten zurückzuführen. Diese Erklärung erscheint nicht unmöglich, wenn man bedenkt, daß bei einer Polarisationsspannung von nur 100 Volt und einer äquivalenten Dicke $D = 5\,\mu$ eine Feldstärke von $2 \cdot 10^5$ Volt/cm an der Elektrode entsteht. Vergleicht man damit Steinsalz, wo die Raumladung sich auf Schichten von 1000 μ erstreckt und folglich eine Feldstärke von nur 10^3 Volt/cm erzeugt, so versteht man, daß für Steinsalz bei 100 Volt noch keine Stoßionisation eintritt und daß entsprechend P_{max}/V unabhängig von V bleibt. Geht man aber für den Reststrom zu Feldstärken von (10^4 bis 10^5) Volt/cm über, so findet man Abweichungen vom Ohmschen Gesetz (also auch eine Abhängigkeit von P_{max}/V von V im selben Sinne wie bei $NaNO_3$).

Die Vergrößerung von D bei steigendem P wäre dann dadurch zu erklären, daß, je größer P, desto größer die Schichtdicke wird, in der die Stoßionisation einsetzt und durch Vergrößerung der Leitfähigkeit den Potentialabfall vermindert. Es wird eine dickere Schicht benötigt, um ein gegebenes P_{max} zu ergeben.

Einen Widerspruch gegen diese Auffassung könnte man in der Abnahme von D mit fortschreitender Diffusion aus den Elektroden erblicken. Man hätte im Gegenteil erwartet, daß die Dicke der durch Diffusion veränderten Schicht mit der Diffusionsdauer zunehmen sollte. Nun muß man bedenken, daß D nicht die Dicke der veränderten Schicht, sondern den Abstand mißt, in welchem die Ladungsdichte und das Potential auf den $1/e$-Teil abnehmen. $\frac{1}{D} = \frac{1}{P}\frac{dP}{dx}$. Mit der Diffusionsdauer wächst die Konzentration der eingewanderten Ionen und entsprechend sinkt die spezifische Leitfähigkeit. Eine dünnere Schicht genügt dann, um die nötige Potentialdifferenz zu erzeugen. Gleichzeitig wächst auch das P_{max}. Beides führt zur Vergrößerung der Elektrizitätsmenge $Q_{max} = C P_{max} = \frac{\varepsilon S}{4\pi}\frac{P_{max}}{D}$, die in der Schicht angesammelt werden kann. Und gerade Q wird man am besten mit der Zahl der eingewanderten fremden Ionen in Beziehung setzen. Fig. 6b zeigt in der Tat, daß die Schicht durch einen von dem angelegten Potential unabhängigen Maximalwert von Q charakterisiert werden kann und daß dieses Q_{max} durch Diffusion aus den Elektroden stark zunimmt.

Die hier angedeuteten Vorstellungen sind nur als vorläufige Gesichtspunkte aufzufassen. Die Entwicklung und Prüfung dieser Vorstellungen bildet den Gegenstand einer im Gange befindlichen Untersuchung.

Zusammenfassung.

1. Es ist gezeigt worden, daß die Abhängigkeit der elektrischen „Restleitfähigkeit" σ_r von der Temperatur für $NaNO_3$ durch dieselbe Formel dargestellt werden kann, wie die Abhängigkeit der Anfangsleitfähigkeit σ_0 der wahren elektrischen Leitfähigkeit, und zwar $\sigma_r = A e^{-B_r/T}$, unter der Bedingung, daß die Messungen von σ_r bei gleicher Potentialdifferenz ausgeführt werden; dabei ist das B_r größer als das entsprechende B in der Formel für σ_0; je größer die Potentialdifferenz, desto mehr nähern sich die Werte der Restleitfähigkeit denjenigen der Anfangsleitfähigkeit und der Koeffizient B_r dem Wert von B für den Anfangsstrom.

2. Die Größe der EMK der Polarisation (bei gleichen Werten der Potentialdifferenzen) nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet ganz in der Gegend von 150 bis 190° C.

3. Die Abhängigkeit der Restleitfähigkeit σ_r von der äußeren Potentialdifferenz V wird bei einer konstanten Temperatur durch die Formel gegeben: $\sigma_r = K V^{\alpha}$, wo $0 < \alpha < 1$ ist. α nimmt mit steigender Temperatur ab. Bei einer Temperatur, bei welcher die Polarisation verschwindet, ist $\alpha = 0$ und die Größe σ_r fällt mit der Anfangsleitfähigkeit zusammen. Statt des Ohmschen Gesetzes haben wir für den Reststrom allgemein ein Gesetz $J_r = K V^{1+\alpha}$.

4. Aus der Größe der Polarisationskapazität (das Verhältnis der im Kristall angesammelten Elektrizitätsmenge zum Potential der entstandenen Polarisation) und den geometrischen Dimensionen des Kristalls folgt, daß das Hauptpotentialgefälle (Sitz der Raumladungen) in einer dünnen (Größenordnung von hundertstel Millimeter) Schicht konzentriert ist. Durch Abschleifen dünner Schichten an den Elektroden konnten wir bestätigen, daß die Raumladungen tatsächlich in dünnen Schichten, und zwar an beiden Elektroden konzentriert sind.

5. Die Entstehung einer konzentrierten Polarisation in $NaNO_3$-Kristallen ist mit den in den Kristall eingedrungenen Beimengungen verbunden. Ein reiner Kristall (mit geringer Polarisation) wurde, nachdem er mit Elektroden auf eine hohe Temperatur erwärmt wurde, in den den Elektroden nahe liegenden Schichten verunreinigt. Als Folge entsteht dann eine beträchtliche Polarisation. Das Abschleifen der Schichten von der Ober-

fläche führte diesen verunreinigten Kristall in seinen Urzustand zurück. Nach dem Abschleifen fand sich wiederum nur eine ganz geringe Polarisation.

Durch eine Verlängerung der Erwärmungszeit eines mit Elektroden versehenen Kristalls wird die EMK der Polarisation vergrößert; der Wert der Polarisationskapazität nahm dabei auch zu.

6. Bei einer gegebenen Verunreinigung des Kristalls hängt der Wert der Polarisationskapazität von der Temperatur nicht ab (allerdings bis jetzt in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturintervall gemessen). Er nimmt dagegen ab mit der Zunahme der EMK der Polarisation.

Zum Schluß sprechen wir Herrn Prof. Dr. A. F. Joffé, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, unseren Dank aus.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **P. Kobeko** und **J. Kurtschatov** in Leningrad.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1930.)

Das Seignettesalz — weinsaures Kalinatron — gehört zum rhombischen System und hat ein Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}8317 : 1 : 0{,}4296$.

Laut den Untersuchungen von Pockels, Cady, Anderson und Valasek* hat es eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante und ist stark piezoelektrisch.

Besonders eingehend wurden die Eigenschaften des Seignettesalzes von Valasek erforscht, der gezeigt hat, daß die Dielektrizitätskonstante dieses Salzes in der Richtung der Achse „a" Werte von der Größenordnung bis 1300 erreicht, und zwar im Temperaturintervall von $+25^0$ bis -25^0 C. In der Richtung der Achse „c", sowie auch außerhalb der soeben erwähnten Temperaturgrenzen hat dagegen die Dielektrizitätskonstante einen durchaus normalen Wert. Außerdem hat Valasek eine Sättigung in der Abhängigkeit des Induktionsflusses vom Felde gefunden. Diese Erscheinung sowohl als auch die Anomalie der Dielektrizitätskonstante erklärt Valasek durch die Hypothese „halbfreier Ladungen", welche sich auf einige bestimmte Entfernungen verschieben können, obwohl sie im Kristallgitter gebunden sind. Für halbfreie Ladungen hält er die Ionen H^+ und O^{--} des Kristallisationswassers. Eine derartige innere Leitfähigkeit kann ähnliche Folgen wie eine elektrolytische Polarisation aufweisen. Valasek erklärt dadurch die von ihm gefundene Erscheinung der Ermüdung des Kristalls, die sich als eine durch die Zeitdauer des Spannungsanlegens hervorgerufene Verminderung der Dielektrizitätskonstante des Kristalls äußert.

Die Verminderung der Dielektrizitätskonstante bei Erhöhung der Temperatur wird seiner Meinung nach dadurch hervorgerufen, daß die halbfreien Ionen frei werden und die innere Leitfähigkeit sich in eine äußere verwandelt*.

Mit anderen Worten: bei einer Temperaturerhöhung soll nach Valasek die elektrische Leitfähigkeit beträchtlich steigen, während die Dielektrizitätskonstante abnimmt, was aber mit den experimentellen Tatsachen im Widerspruch steht.

---

* W. G. Cady, Rep. Nat. Res. Council. May 1918; J. A. Anderson, ebenda April 1918; J. Valasek, Phys. Rev. **17**, 475, 1921; **19**, 478, 1922; **20**, 644, 1922; **24**, 560, 1924.

Diese theoretischen Vorstellungen sind nicht die einzig möglichen. Die Verzerrung der Potentialverteilung im Kristall, die sogenannte Hochspannungspolarisation, die von A. F. Joffé * und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden ist, kann auch alle beschriebenen Gesetzmäßigkeiten qualitativ erklären. Die Polarisationserscheinungen können im allgemeinen durch das Verhältnis c_p/c_g charakterisiert werden, wo c_p die Polarisations-, c_g die geometrische Kapazität bedeuten. Die Polarisationskapazität c_p wird dabei als Verhältnis einer in einem festen Dielektrikum aufgespeicherten Elektrizitätsmenge zu dem Polarisationspotential definiert.

Für verschiedene Stoffe ist c_p/c_g sehr verschieden, so ist z. B. im Quarz, wo die Feldverzerrung nicht groß ist, c_p/c_g etwa 2 bis 3, während dieses Verhältnis beim Calcit, wo man einen besonders scharfen Potentialsprung an der Kathode beobachtet, ungefähr 10000 erreicht. Es ist klar, daß wir bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstante eines derartigen Kristalls Werte gewinnen, die c_p/c_g mal größer als die wahren Werte der Dielektrizitätskonstante sind. Nimmt man an, daß im Seignettesalz c_p/c_g von derselben Größenordnung wie im Calcit ist, so könnte man dadurch die Anomalie der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes erklären. In anderen Worten besagt diese Annahme nichts anderes, als daß das ganze Potentialgefälle durch die Ausbildung einer Raumladung an einer Elektrode konzentriert ist, und zwar in einer Tiefe, die 0,001 mm nicht überschreitet. Die in Calcitkristallen angesammelten Elektrizitätsmengen sind tatsächlich von derselben Größenordnung wie die von Valasek am Seignettesalz gemessenen. Hätte man die Dielektrizitätskonstante so definiert, daß in die Ladung Q auch die Polarisationselektrizitätsmenge eingeschlossen wäre, dann bekäme man für die so bestimmte Dielektrizitätskonstante auch im Kalkspat laut den Ergebnissen von Prof. Joffé den Wert von 1000 und darüber hinaus. In beiden Fällen wird die bei der Aufladung verbrauchte Elektrizitätsmenge bei der Entladung wieder erhalten. Bleibt ein aufgeladener Kristall isoliert, so vermindert sich mit der Zeit die bei Entladung zurückgegebene Elektrizitätsmenge. Dieser Vorgang ist aber sehr langsam im Vergleich zu dem Entladungsvorgang durch Strom. Wir wollen diesen langsamen Vorgang „Diffusion" nennen. Soweit findet man eine weitgehende Analogie der Erscheinungen am Seignettesalz und am Kalkspat.

Diese Erscheinungen werden aber bekanntlich in Calcitkristallen durch eine scharfe Verzerrung der Potentialverteilung bei dem Anlegen eines Feldes an den Kristall hervorgerufen; dabei wird in einer dünnen (0,001 mm)

* A. F. Joffé, The Physics of Cristals.

Schicht an der Kathode eine große Raumladung angehäuft, die eine entsprechende Elektrizitätsmenge an der Elektrode bindet. In unserer Untersuchung haben wir uns vorgenommen, sowohl die Rolle aufzuklären, die die Polarisationserscheinungen in dem anomal großen Werte des Induktionsflusses spielen, als auch eine eindeutige elektrische Charakteristik des Materials zu erhalten. Der Fall einer scharfen Potentialverzerrung vom Calcittypus wurde dabei allein von uns untersucht, denn die S-förmige Feldverteilung vom Quarztypus wäre nicht imstande, die Erscheinungen im Seignettesalz quantitativ zu erklären; sie könnte in der Tat nur höchstens eine dreifache Zunahme des Induktionsflusses gegenüber dem normalen Wert bedingen.

Ein wesentliches Merkmal der Polarisationserscheinungen vom Calcittypus ist die Unabhängigkeit der Entladungselektrizitätsmengen von der Dicke des Probestückes, da die Polarisationskapazität, welche ja vielmal größer als die geometrische ist, von der Dicke des Kristalls unabhängig ist. Es wurde dementsprechend zuerst eine Untersuchung der Dielektrizitätskonstante an Platten verschiedener Dicke bei verschiedenen Feldstärken unternommen.

Wir stellten uns das Material durch Kristallisation aus einer gesättigten wässerigen Salzlösung her. Der Kristallisator mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung wurde in einen Exsikkator mit Schwefelsäure eingesetzt. So gelang es, in 5 bis 6 Tagen nach dem Anfang des Versuchs genügend große Probestücke (100 g) zu bekommen. Hier ist eine merkwürdige Tatsache zu berücksichtigen, die von uns bei der Herstellung von Kristallen beobachtet wurde. Wurde die Lösung bis 60° C überhitzt, so zeigten die durch Kristallisation bei Zimmertemperatur gewonnenen Probestücke eine kleine Dielektrizitätskonstante, obwohl sie bezüglich sämtlicher anderer elektrischer Eigenschaften ganz analog den normalen Kristallen sich verhielten. In unseren weiter folgenden Arbeiten möchten wir diese Anomalie eingehender untersuchen.

Die Messungen wurden nach der in der Fig. 1 angegebenen Schaltung ausgeführt: K der zu untersuchende Kristall; die Umschalter I, II, III, IV, V, VI, VII, mit welchen die Messungen für eine Auf- und Entladung bei Gleichspannung und für Wechselspannung von 50, 500 und 1000 Perioden ausgeführt worden sind. Dekadenkapazitätskasten mit Gesamtkapazität von 1,11 μF; E Lutz-Edelmannsches Saitenelektrometer.

Zuerst wurden als Elektroden die auf graphitierte Kristalloberfläche angeklebte Folieblättchen verwendet. Es gelang aber dabei nicht, eindeutige Resultate zu erhalten. Da wir vermuteten, daß bei derartigen

Elektroden kein guter Kontakt mit dem Kristall zu erzielen ist, haben wir die Elektroden aus gesättigter Lösung des Seignettesalzes verwendet.

Die Einrichtung derartiger Versuche wird durch die Fig. 2 illustriert. An eine Dielektrikumplatte wurden zugeschliffene Glasröhren von zwei Seiten mittels einer Celluloidlösung in Amylacetat angeklebt. Die Röhren wurden mit der gesättigten Salzlösung gefüllt. Nachher wurde auch Quecksilber hinzugegossen. Die Füllung mit Quecksilber hatte den Zweck, das Volumen der mit dem Kristall in Berührung stehenden Lösung einzuschränken. Das Seignettesalz besitzt einen sehr großen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit; bei den geringen Temperaturschwankungen,

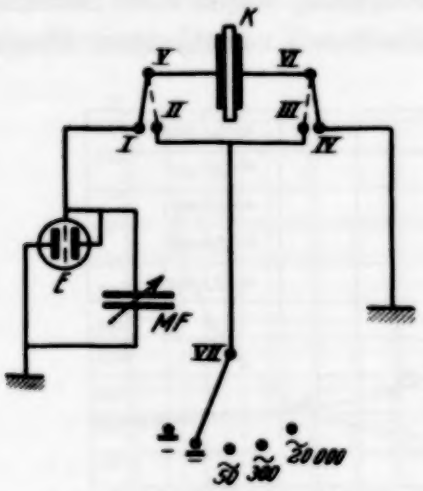


Fig. 1.

Fig. 2.

welche beim Versuch immerhin möglich sind, kann auch eine merkliche Auflösung des Kristalls stattfinden, wenn das Volumen der Lösung groß ist. Die angegebene Versuchseinrichtung vermeidet die Gefahr der Auflösung, während sie sämtliche Vorteile einer flüssigen Elektrode behält.

Die von uns unter jenen reinen Versuchsbedingungen gefundenen Ergebnisse sind in der Fig. 3 dargestellt. Längs der Ordinatenachse sind die Werte der Dielektrizitätskonstante aufgetragen, längs der Abszissenachse die elektrische Feldstärke. Verschiedene Punkte gehören zu Platten verschiedener Dicke. Aus den Kurven ersieht man, daß der Wert der Dielektrizitätskonstante ausschließlich durch die Feldstärke bestimmt wird; außerdem erscheint er sehr groß (gemessen bis $\varepsilon = 9300$)*.

* Auch so große Werte der Dielektrizitätskonstante sind von C. B. Sawyer und C. H. Tower in Phys. Rev. **35**, 269 veröffentlicht. Ihre Arbeit ist uns bekannt geworden, nachdem erst das analoge Material an die Redaktion dieser Zeitschrift abgesandt worden war.

Mit einer flüssigen Elektrode wurde keine Abhängigkeit der Entladungselektrizitätsmengen von der Ladezeit mehr gefunden; gleichfalls wurden keine Ermüdungserscheinungen beobachtet.

Die Einsetzung der Polarisation und die mit ihr verbundene Potentialverzerrung im Innern der Dielektrika erfordern einige Zeit, die im Falle des Calcits je nach der Temperatur verschieden war (10^4 bis 10^{-5} sec). Deswegen war es von Interesse, die Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes bei verschiedenen Frequenzen zu messen, da eine Verminderung der Werte der Dielektrizitätskonstante beim Übergang zu kleinen Ladezeiten, im Falle daß Polarisationserscheinungen auftreten, zu erwarten war. Mit den Elektroden aus gesättigter Lösung wurde eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstante bei Wechselströmen verschiedener Frequenz aus-

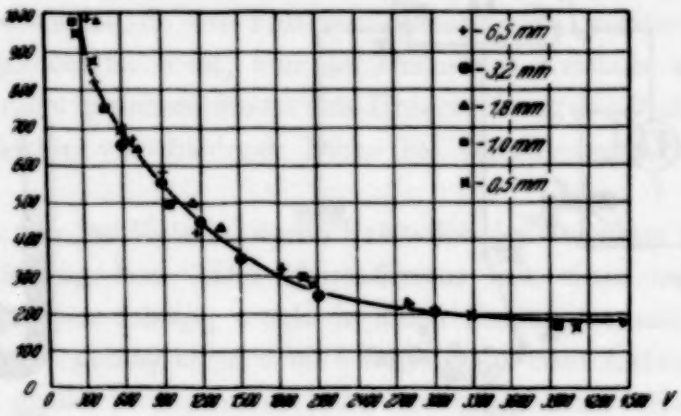


Fig. 3.

geführt. Die Dielektrizitätskonstante wurde aus der Stromstärke in einem Kondensator mit Seignettesalz berechnet. Die Meßergebnisse für eine der Platten sind auf der Fig. 4 angeführt und zeigen, daß die Dielektrizitätskonstante sich im untersuchten Spannungsintervall mit der Frequenz nicht ändert. Man sieht, daß die Kurve ziemlich genau eine Hyperbel darstellt. D. h., daß die induzierte Elektrizitätsmenge, die ja dem Produkt aus Dielektrizitätskonstante und Spannung proportional ist, konstant bleibt. Nimmt man das Ergebnis der Fig. 3 hinzu, so folgt, daß von 300 Volt/cm an (Effektivwerte für Wechselstrom) das elektrische Moment einer Volumeneinheit des Kristalls unabhängig sowohl von der Potentialdifferenz wie auch von der Dicke ist. In der Fig. 3 ist die Sättigung nicht so vollkommen, vermutlich wegen einer plastischen Deformation des Kristalls. Während die in Fig. 4 dargestellten Versuche bis 500 Perioden gehen, zeigen die noch nicht veröffentlichten Versuche von Prof. Wologdin, daß der große

Wert der Dielektrizitätskonstante und der Gang mit der Feldstärke auch bei 200000 Perioden noch dieselben bleiben.

Sowohl auf der Kurve 3 wie in der Fig. 4 ist der Teil, der kleinen Gradienten entspricht, weggelassen, weil die Untersuchung der dazugehörigen Erscheinungen noch nicht abgeschlossen ist. Für Wechselstrom erhielten wir in diesem Gebiet Dielektrizitätskonstanten, die 20000 übersteigen. Die Unterschiede zwischen Gleich- und Wechselstrom, die sich in diesem Gebiet zeigen, können bei 200000 Perioden durch die Form der Spannungskurve qualitativ erklärt werden.

Die eindeutige Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante vom Gradienten, ebenso wie die Unabhängigkeit von der Frequenz widerspricht der Polarisationshypothese. Um die Unabhängigkeit der Dielektrizitäts-

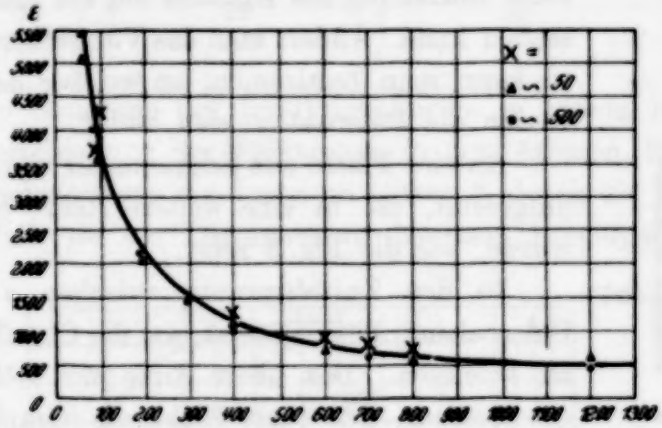


Fig. 4.

konstante von der Frequenz vom Standpunkt der Polarisationstheorie zu erklären, müßte man dem Kristall einen viel zu kleinen Widerstand zuschreiben.

In der Tat, um einen Kristall, der die Oberfläche 1 cm² und die Dicke 0,1 cm hat, in 10^{-4} sec bis zu 1 Volt aufzuladen (die Kapazität eines solchen Kristalls ist gleich 1000 cm angenommen), darf sein spezifischer Widerstand ϱ $10^6 \Omega$ nicht überschreiten ($Q = 1 \cdot 1000/9 \cdot 10^{11} = \sim 10^{-9}$ Coulomb; $J = 10^{-9}/10^{-4} = \sim 10^{-5}$ A; $R = 10^5 \Omega$; $\varrho = 10^6 \Omega$). Von dem Polarisationsstandpunkt kann man diesen Widerstand aus der Formel $R = (V - P)/J$ bestimmen, wobei V die angelegte Potentialdifferenz, P Polarisationspotential und J den sogenannten Reststrom bedeuten. Da im Seignettesalz die Sättigung ungefähr bei 300 Volt eintritt, ist dieser Wert als das maximale Polarisationspotential anzusehen. Bei dem Anlegen von 1000 Volt an den Kristall beobachtet man aber einen Reststrom

von etwa 10^{-10} Amp. Daraus folgt $R = (1000-300)/10^{-10} = \sim 7 \cdot 10^{12}$ Ohm statt $10^6\,\Omega/\text{cm}^3$, wie es die Polarisationstheorie erwarten würde. Die Erklärung durch konzentrierte Raumladung fällt somit fort.

Um diese Schlußfolgerung direkt zu prüfen, wurden Versuche mit Abschleifung von Elektrodenschichten ausgeführt, dem Vorgang von A. Joffé folgend, der durch solche Versuche in Fällen von Calcit, Glas usw. Raumladungen festgestellt hatte.

Wäre eine Polarisationsladung im Dielektrikum vorhanden, so müßte sie in einer kleinen Tiefe (0,001 mm) an seinen Oberflächen konzentriert sein. Wenn man folglich einen derartigen Kristall aufladet und dann eine Schicht an einer von seinen Elektroden abschleift, wird auch die in der Schicht eingeschlossene Ladung mit der Schicht entfernt, was man bei einer Entladung des Kristalls auf ein Elektrometer feststellen kann. Ändert man das Vorzeichen der Spannung, so kann man bestimmen, an welcher der beiden Elektroden die Polarisation sich bildet.

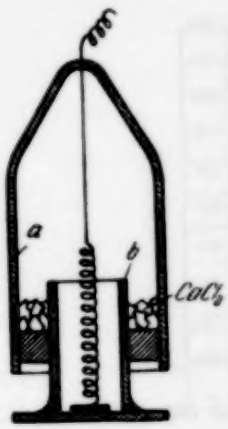


Fig. 5.

An eine Platte aus Seignettesalz wurde eine Röhre *a* aufgesetzt, die in eine weitere Röhre *b* eingeschlossen wurde, wie die Fig. 5 zeigt.

In den Zwischenraum zwischen *a* und *b* wurde Chlorcalcium hineingesetzt, um die Oberfläche des Salzes zu trocknen. Das obere Ende der Röhre war dicht geschlossen. Die obere Elektrode (Graphit) wurde von solchen Dimensionen gewählt, daß eine freie Oberfläche zwischen ihr und der Röhre freiblieb, um gegen Oberflächenleitung zu sichern. Als untere Elektrode diente ein Stück Papier, das mit gesättigter Lösung des Seignettesalzes imprägniert war.

Zuerst bestimmte man die Entladungselektrizitätsmengen. Dann wurde das aufgeladene Probestück auf einem isolierten Schmirgelpapier abgeschliffen und wieder auf ein Elektrometer entladen. Der Versuch wurde sowohl bei einem positiven als auch bei einem negativen Pol an der unteren Elektrode ausgeführt. Man führte das Schleifen im Laufe von 30 sec bis zu einer Minute aus; die durch Diffusion während dieses Zeitraumes verursachte Änderung wurde durch besondere Kontrollversuche bestimmt. Die weggeschliffene Schichtdicke betrug ungefähr 0,1 mm, d. h. hundertmal mehr als die zu erwartende Polarisationsschichtdicke. Wie aus der Tabelle ersichtlich, beeinflußt das Schleifen die Entladung des Kristalls nicht mehr, als aus der Diffusion in demselben Zeitraum zu erwarten wäre.

Auch für die entgegengesetzte kristallographische Richtung war das Resultat gleich. Diese Versuche beweisen zweifellos die Unanwendbarkeit des Polarisationsstandpunktes für unseren Fall. Die Erklärung der anomal großen Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes muß also nicht in Erscheinungen an den Elektroden gesucht werden, sondern im Innern

Tabelle 1.

Zeit (Sek.)	Elektrizitätsmenge bei Entladung Q „Diffusion"	Elektrizitätsmenge beim Schleifen
0	30	
10	30	
20	30	Schleifen während
30	29,5	einer Minute
40	29,5	
50	29	28
60	—	

des Salzes. Die Zunahme des Induktionsflusses in einem Körper wird 1. durch die Verschiebung der Elektronen in den Atomen, 2. durch die Polarisationsverschiebungen der Ionen im Gitter, 3. durch die Orientierung der Molekeln, falls sie ein Dipolmoment besitzen, hervorgerufen. Der

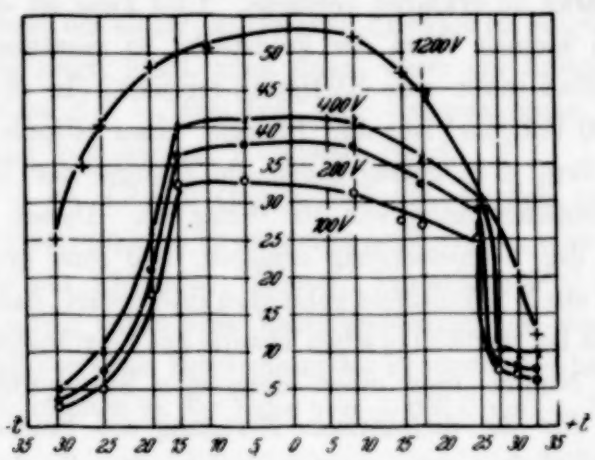


Fig. 6.

Brechungsexponent für das Seignettesalz hat einen für feste Körper normalen Wert, einen normalen Verlauf mit der Temperatur, und so gibt es keinen Grund, anomal große Verschiebungen der Elektronen im Gitter des Salzes vorauszusetzen. Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, die von Valasek gefunden und durch unsere Versuche bestätigt wurde (Fig. 6), schließt jede Möglichkeit, die erhaltenen Ergebnisse durch Ver-

schiebungen der Gitterionen zu erklären, aus. Es erübrigt sich, für eine Erklärung der Erscheinungen den Orientierungseffekt heranzuziehen. Eine Drehung von Dipolen ist, wie die Versuche von Errera an Eis, Dimethylsulfat usw. zeigen, auch in festen Dielektrika bei nicht zu tiefen Temperaturen möglich*.

Wenn man aus dem Wert des von uns beobachteten maximalen Sättigungsmoments des Salzes das Dipolmoment μ aus der Formel $Q_{max} d = \mu N$ berechnet, wobei d die Dicke der Platte, N die Zahl der Atome im Kubikzentimeter**, μ Dipolmoment bedeuten, erhält man:

$$\mu = \frac{Q_{max}}{N} = \frac{870}{3{,}76 \cdot 10^{21}} = \sim 2{,}3 \cdot 10^{-19},$$

d. h. einen für die Molekeln normalen Wert. Auch der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante kann durch den Orientierungseffekt der Dipolmolekeln erklärt werden. Bei einer ausreichenden Erniedrigung der Temperatur (hier bei -25^0 C) nehmen die Molekularkräfte dermaßen zu, daß eine Drehung der Dipole unmöglich wird. Bei einer genügenden Temperaturerhöhung (hier $+25^0$ C) wird die Orientierung von Molekeln durch die Wärmebewegung gestört. Diese Vorstellung scheint aber auf große Schwierigkeiten zu stoßen, sobald man den Gang des Induktionsflusses mit der Feldstärke zu erklären versucht. Und zwar ist es schwierig, den außerordentlich kleinen Wert der Feldstärke zu verstehen. bei welchem der Induktionsfluß schon eine Sättigung erreicht. In der Tat, in einem Felde von 300 Volt/cm ist die Energie eines Dipols erst ungefähr $\varepsilon_\mu = 2 \cdot 10^{-19}$ Erg, d. h. gering gegen die Energie der Wärmebewegung, die von der Größenordnung von 10^{-14} Erg ist. Diesen Effekt könnten wir nur unter der Voraussetzung erklären, daß eine große Anzahl von Molekeln durch ein Molekularfeld gebunden sind derart, daß sie ein Element bilden, so wie es bei der Weissschen Theorie des Ferromagnetismus vorausgesetzt wird. Nimmt man einen derartigen Standpunkt ein, so sind natürlich auch für die dielektrische Erregung des Seignettesalzes sämtliche Gesetzmäßigkeiten zu erwarten, welche für die ferromagnetischen Einkristalle wohl bekannt sind.

Man wird in Analogie mit den ferromagnetischen Hypothesen annehmen müssen, daß das molekulare Feld eine spontane gemeinsame Orientierung von elektrischen Dipolen innerhalb von Gebieten unterhält, die zwar sehr viele Moleküle (etwa 10^5) enthalten, die aber klein gegenüber dem Kristall

* J. Errera, Journ. de phys. 5, 304. 1924.
** In unserem Falle $3{,}76 \cdot 10^{21}$.

sind. Die zufällige gegenseitige Orientierung der einzelnen Gebiete verhindert eine spontane Elektrisierung des Kristalls in Abwesenheit eines äußeren Feldes und der Hysteresis.

Eine Folgerung der Existenz von Molekularfeldern müßte in den elektrokalorischen Effekten sich zeigen, die immer auftreten müssen, wenn die Dielektrizitätskonstante sich mit der Temperatur ändert. Im Falle des Seignettesalzes ist diese Abhängigkeit von der Temperatur, wie Fig. 6 zeigt, stark ausgeprägt. Aus den elektrokalorischen Effekten könnte man auf die Stärke des molekularen Feldes schließen.

Die ganze Berechnung kann hier in vollkommener Analogie mit der Weissschen Berechnung für den magnetokalorischen Effekt durchgeführt werden.

Endgültig kann die Formel in folgender Form dargestellt werden;

$$C_E dt = -T \frac{dP}{dT} dE,$$

worin C_E spezifische Wärme bei einem konstanten Feld E, dP den Zuwachs des elektrischen Moments des Körpers bei einer Temperaturerhöhung um dT bedeuten. Letztere Gleichung erlaubt die Temperaturänderung des Kristalls bei einer Feldänderung um dE zu berechnen.

Der Absolutwert des elektrokalorischen Effektes im Seignettesalz bleibt, wie die Rechnung zeigt, klein, auch dann, wenn die Änderung der Feldstärke groß — etwa $\Delta E = 1000$ Volt/cm — angenommen wird. dT hat die Größenordnung von einigen Hundertel Grad.

Oberhalb 0^0 C ist dP/dT (Fig. 6) negativ, folglich muß eine Felderhöhung nach Formel (5) eine Erwärmung hervorrufen, eine Verminderung des Feldes müßte zur Abkühlung führen. Unterhalb 0^0 C ist dP/dT dagegen positiv, folglich sollte eine Feldvermehrung von einer Abkühlung, eine Verminderung von einer Erwärmung des Probestückes begleitet werden. Die Wärmeeffekte müssen in der Nähe von $+ 25^0$ C und $- 20^0$ C besonders groß werden.

Die Messung des elektrokalorischen Effektes wurde mittels eines Differentialthermometers und eines Galvanometers von einer Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-7}$ Volt ausgeführt. Wie in der Fig. 7 angegeben, wurden die Enden von fünf hintereinander geschalteten Thermoelementen, durch dünne Glimmerblättchen getrennt, zwischen zwei Seignettesalzkristallen eingesetzt. Die Spannung wurde an die äußeren Elektroden A und B angelegt. Die Elektroden C' und C'' wurden geerdet. Das ganze System wurde in eine Glasröhre mit $CaCl_2$ gestellt. Um den Temperaturgradienten

längs der Röhre auszugleichen, stellte man in die letztere einen Messingzylinder hinein. Die Leitungen wurden in von außen mit Stanniol bedeckte Glasröhren geführt.

Die Messungen des Effekts führten wir bei verschiedenen Spannungen und verschiedenen Temperaturen aus. Es wurde festgestellt, daß der Effekt bei derselben Temperatur vom Vorzeichen der Spannung nicht abhängt, was zugleich als Kontrolle der Abwesenheit von Parasitströmen von den Elektroden A und B auf das Thermoelement angesehen werden darf.

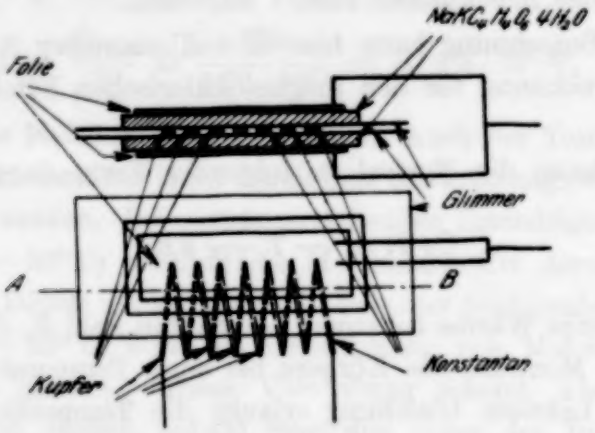


Fig. 7.

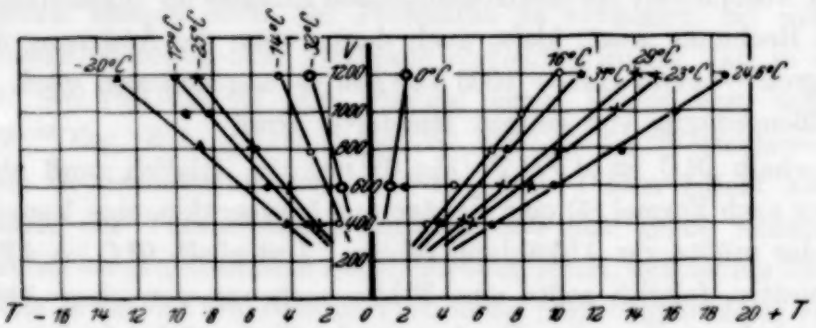


Fig. 8.

Die Ausschläge des Thermoelements beim Ein- und Ausschalten des Feldes waren von der richtigen Größenordnung und dem Zeichen nach entgegengesetzt und genau einander gleich. Die Fig. 8 und 9 stellen die Meßergebnisse dar. Längs der Ordinatenachse (Fig. 8) sind hier die an den Kristall angelegten Spannungswerte in Volt aufgetragen, längs der Abszissenachse die Ausschläge des Galvanometers in Skalenteilen beim Einschalten des Feldes; die Ausschläge nach rechts von Null entsprechen einer Erwärmung, nach links einer Abkühlung des Probestückes; als Parameter der Kurven dient die Temperatur des Versuchs. In der Fig. 9

sind dieselben Ergebnisse in Koordinaten — Effekt-Ordinate; Temperatur-Abszisse — dargestellt, als Parameter dient hier die Spannung. Wir haben die Versuche auch mit Wechselfeld ausgeführt; dabei wurde aber bei allen Temperaturen eine Erwärmung des Kristalls beobachtet. Wir vermuten, daß diese Erwärmung mit dielektrischen Verlusten im Kristall im Zusammenhang steht. Um auszuwerten, welchen Einfluß diese Verluste auf die Resultate unserer Messungen ausüben konnten, haben wir den Erwärmungseffekt bei 25 aufeinanderfolgenden Ein- und Ausschaltungen eines konstanten Feldes von 1200 Volt/cm gemessen. Die

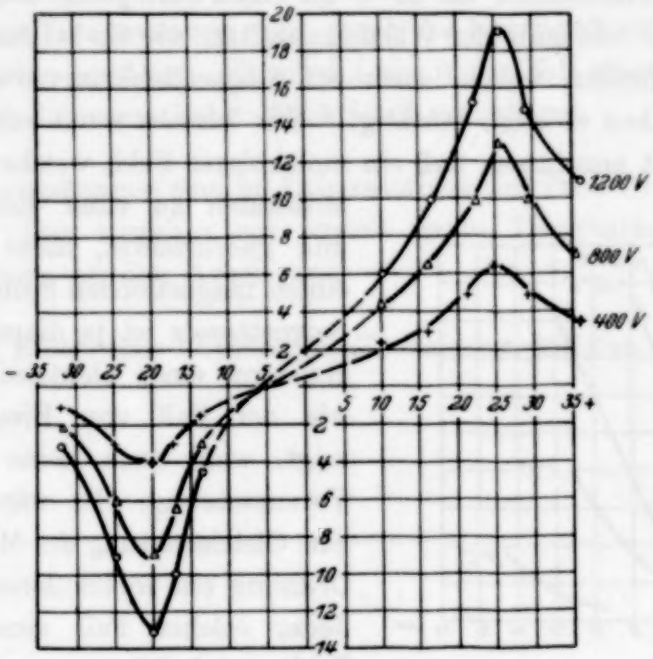


Fig. 9.

Messungen ergaben, daß die Erwärmung einen Fehler von 5% hineinbringt, d. h. einen Fehler, der innerhalb der möglichen Versuchsfehler liegt, die etwa 5 bis 10% betragen dürfen.

Die erhaltenen Resultate kann man auch in einer anderen Richtung verwenden. Nimmt man, wie in der Theorie des Ferromagnetismus, eine Proportionalität zwischen der Intensität des molekularen Feldes und der Induktion an, so muß ΔT zu P^2 proportional sein. Trägt man P^2 als Abszisse, ΔT als Ordinate auf, so sollen die Geraden die Abszissenachse in einem Abstande schneiden, der dem Quadrat des spontanen elektrischen Moments bei der entsprechenden Temperatur gleich ist. Diese Größe, der Curiepunkt und die Langevinsche Beziehung erlauben das wahre Moment des Dipols zu bestimmen. Fig. 10 stellt die gemessene Abhängig-

keit von ΔT von P^2 dar. Man sieht, daß bei 24,8° C die Gerade durch den Nullpunkt geht, was auf ein Verschwinden der spontanen Orientierung (Curiepunkt) hindeutet, in guter Übereinstimmung mit Fig. 6. Bei Temperaturen von 9 und 0° C sind die Werte von ΔT klein; der geradlinige Teil scheint erst bei großen P zu beginnen.

Das aus Fig. 10 berechnete Dipolmoment wurde zu 10^{-18} bestimmt, das molekulare Feld zu 10^7 Volt/cm. Trifft die von uns vorgeschlagene Erklärung der großen Dielektrizitätskonstante, der Erscheinung der Sättigung bei kleinen Feldstärken und die Deutung der steilen Abnahme der Dielektrizitätskonstante bei 25° C als einen Curiepunkt zu, so müßte man eine ähnliche Anomalie der Wärmekapazität, wie sie bei ferromagnetischen Körpern gefunden wurde, auch bei Seignettesalz erwarten. Vorläufige Versuche haben es auch bestätigt. Wir können somit mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß ein molekulares Feld, welches Tausende von Molekülen zu einer Einheit verbindet und gleichrichtet, nicht notwendig mit einem magnetischen Spin verbunden ist. Seignettesalz ist ja diamagnetisch. Die Existenz eines elektrischen Dipols ist, wie der Fall von Eisen und Nickel zeigt, wohl auch keine unumgängliche Voraussetzung. Es wäre denkbar, daß eine Gleichrichtung der Momente höherer Ordnung ein molekulares Feld erzeugt. Jeder solcher Fall eines molekularen Feldes wird sich, wenn nicht magnetisch oder elektrisch, so doch immer thermisch verraten durch eine entsprechende Anomalie der Wärmekapazität. Die schönen Untersuchungen von H. Simon lassen einige solche Fälle vermuten, wo die Anomalie weder auf neue Modifikationen, noch auf innere Freiheitsgrade zurückzuführen wäre. Diese Frage bedarf aber einer eingehenden Untersuchung.

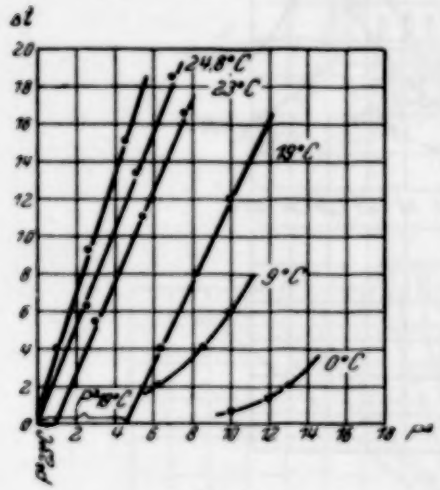


Fig. 10.

Zusammenfassung.

1. Man erhielt große Werte (bis zu 20000) der Dielektrizitätskonstante in Seignettesalzkristallen unter der Bedingung eines guten Kontaktes zwischen dem Dielektrikum und der Elektrode.

Die Dielektrizitätskonstante fällt mit der Feldstärke ab und ist durch dieselbe eindeutig bestimmt.

2. Es ist gezeigt, daß der exzeptionell hohe Wert der Dielektrizitätskonstante nicht auf eine Hochspannungspolarisation zurückgeführt und dadurch erklärt werden kann.

Bei dem Anlegen einer Potentialdifferenz bleibt die Potentialverteilung im Kristall homogen.

3. Zur Erklärung des Verhaltens von Seignettesalzkristallen im elektrischen Felde wird vorausgesetzt, daß eine Orientierung von Dipolen durch das Feld eintritt. Gleichfalls wird in diesem Salz ein inneres orientierendes Feld analog dem Weissschen Felde der Ferromagnetika vorausgesetzt von der Größenordnung von 10^7 Volt/cm.

4. Die letzte Voraussetzung wird durch die Untersuchung des elektrokalorischen Effekts bestätigt. Es scheint somit der Fall eines molekularen Feldes in einem diamagnetischen Einkristall vorzuliegen.

Diese Untersuchungen sind im Laboratorium von Prof. Dr. A. F. Joffé durchgeführt. Ihm sprechen wir unsere große Dankbarkeit für sein ständiges Interesse an den Arbeit aus.

Leningrad, Staatliches Physikalisch-Technisches Institut, 12. Mai 1930.

Neue Unbestimmtheitseigenschaften des elektromagnetischen Feldes.

Von **P. Jordan** und **V. Fock**, zurzeit in Charkow.

(Eingegangen am 15. Oktober 1930.)

Aus der Betrachtung einer Ausmessung elektromagnetischer Felder durch ein einzelnes Elektron (Proton) als Probekörper werden gewisse Beschränkungen abgeleitet für die Möglichkeit einer exakten Messung einer Komponente der Feldstärken, in Verbindung mit einer exakten Feststellung des Raumzeitpunktes, zu welchem die gemessene Feldstärke gehört.

Wenn man annimmt, daß die grundsätzlich exakteste Ausmessung elektromagnetischer Felder durch Benutzung *einzelner Elektronen* oder *Protonen* als „Probekörper" durchzuführen ist, so ergeben sich aus den quantenmechanischen Ungenauigkeitsregeln für Ort und Impuls dieser Probekörper bestimmte Grenzen für die *Meßbarkeit* elektromagnetischer Felder, und zwar dieselben Grenzen sowohl bei Benutzung von Elektronen, als auch von Protonen. Im Sinne der quantenmechanischen Auffassungsweise bedeutet eine derartige grundsätzliche Beschränkung der *Meßbarkeit* elektromagnetischer Felder eine Begrenzung der Möglichkeit, die Feldzustände in der in der klassischen Theorie als selbstverständlich angenommenen Weise zahlenmäßig exakt *zu definieren*.

Elektrische Feldstärke. Um in einem raumzeitlich variablen Felde die elektrische Feldstärke am Ort x, y, z zur Zeit t zu messen, setzen wir ein Elektron, vertreten durch ein Wellenpaket, mit der Geschwindigkeit Null* zur Zeit t an den Ort x, y, z und messen die ihm vom Felde erteilte *Beschleunigung*. Es wird z. B. die x-Komponente $\mathfrak{E}_x$ *im Mittel über ein kleines Zeitintervall* $t, t + \delta t$, gegeben durch

$$-e\mathfrak{E}_x = m\frac{\delta v_x}{\delta t}$$

($-e$ Ladung, m Masse des Elektrons), wobei δv_x die in diesem Zeitintervall angenommene Geschwindigkeitskomponente des Elektrons in der x-Richtung ist. Nun kann aber zur Zeit t und zur Zeit $t + \delta t$ die Geschwindigkeitskomponente v_x nur mit einer endlichen Genauigkeit Δv_x festgelegt werden, welche mit einer analogen Ungenauigkeit Δx der x-Koordinate des Elektrons gemäß

$$m\Delta v_x \Delta x \geqq h$$

* Um eine gleichzeitige *magnetische* Ablenkung des Elektrons zu vermeiden.

zusammenhängt. Folglich verbleibt in dem gemessenen Werte von $\mathfrak{E}_x$ eine Unsicherheit vom Betrage

$$\Delta \mathfrak{E}_x = \frac{m \Delta v_x}{e \delta t} \geqq \frac{h}{e} \frac{1}{\Delta x \Delta t}.$$

Wir können also nur einen *Mittelwert* von $\mathfrak{E}_x$ messen, welcher sich auf eine *Raumstrecke* Δx und einen *Zeitabschnitt* $\Delta t = \delta t$ bezieht; und die Unsicherheit $\Delta \mathfrak{E}_x$ in dem Werte von $\mathfrak{E}_x$ ist umgekehrt proportional mit dem Produkt $\Delta x \Delta t$ der Unsicherheiten der x- und t-Werte, auf welche das Messungsergebnis $\mathfrak{E}_x$ zu beziehen ist.

Unter Hinzufügung der entsprechenden Gleichungen für $\mathfrak{E}_y$ und $\mathfrak{E}_z$ haben wir also

$$\left.\begin{aligned} \Delta \mathfrak{E}_x \Delta x \Delta t &\geqq \frac{h}{e}, \\ \Delta \mathfrak{E}_y \Delta y \Delta t &\geqq \frac{h}{e}, \\ \Delta \mathfrak{E}_z \Delta z \Delta t &\geqq \frac{h}{e}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(I)}$$

Magnetische Feldstärke. Analoge Überlegungen gelten auch für die magnetische Feldstärke. Wir betrachten zwei Fälle, die sich durch die Krümmung der Elektronenbahn unterscheiden.

a) Stark gekrümmte Bahnen. Wir denken uns ein Elektron, das in einem längs der x-Achse gerichteten Magnetfeld eine spiralförmige Bahn beschreibt. Wir haben dann

$$\mathfrak{H}_x = \frac{m v}{a} \frac{c}{e} = \frac{p}{a} \frac{c}{e},$$

wo a den Radius der Bahn bezeichnet. Die Unsicherheit in $\mathfrak{H}_x$ beträgt

$$\Delta \mathfrak{H}_x = \frac{\Delta p}{a} \frac{c}{e}.$$

Nun ist a die Unsicherheit der Ortsbestimmung in der Richtung des Radius und Δp die der Impulsbestimmung in der dazu senkrechten Richtung; wir können also z. B.

$$a = \Delta z; \qquad \Delta p = \Delta p_y$$

setzen. Wegen

$$\Delta p_y \geqq \frac{h}{\Delta y}$$

bekommt man

$$\Delta \mathfrak{H}_x \geqq \frac{hc}{e} \frac{1}{\Delta y \Delta z}.$$

b) Schwach gekrümmte Bahnen. Wir bezeichnen mit $\mathfrak{v}_I$ den Einheitsvektor in der Richtung der Geschwindigkeit und mit $\mathfrak{H}_\perp$ die zu $\mathfrak{v}_I$ senkrechte Komponente von $\mathfrak{H}$.

Wir haben dann

$$\mathfrak{H}_\perp = \frac{c}{e}\mathfrak{v}_I \times \frac{m\delta\mathfrak{v}}{\delta s}.$$

Wir nehmen an, das Elektron bewege sich in der y-Richtung; dann ist

$$\mathfrak{v}_{Ix} = 0, \quad \mathfrak{v}_{Iy} = 1, \quad \mathfrak{v}_{Iz} = 0, \quad \delta s = \delta y$$

und die x-Komponente von $\mathfrak{H}$ wird

$$\mathfrak{H}_x = \frac{c}{e}\frac{m\delta\mathfrak{v}_z}{\delta y} = \frac{c}{e}\frac{\delta p_z}{\delta y}.$$

Wir wählen δy fest und messen die entsprechende Änderung δp_z von p_z. Die Ungenauigkeit in δp_z ist von der Ordnung Δp_z, daher die Ungenauigkeit in $\mathfrak{H}_x$ gleich

$$\Delta\mathfrak{H}_x = \frac{c}{e}\frac{\Delta p_z}{\delta y}.$$

Weiter ist δy die Ungenauigkeit in dem Wert von y, welchem der gemessene Wert von $\mathfrak{H}_x$ zuzuordnen ist, d. h. $\delta y = \Delta y$. Wegen $\Delta p_z \geqq \frac{h}{\Delta z}$ bekommt man wie früher

$$\Delta\mathfrak{H}_x \geqq \frac{hc}{e}\cdot\frac{1}{\Delta y\,\Delta z}.$$

Diese und die daraus durch zyklische Vertauschung hervorgehenden Relationen schreiben wir in der Form

$$\left.\begin{aligned}\Delta\mathfrak{H}_x\,\Delta y\,\Delta z &\geqq \frac{hc}{e},\\ \Delta\mathfrak{H}_y\,\Delta z\,\Delta x &\geqq \frac{hc}{e},\\ \Delta\mathfrak{H}_z\,\Delta x\,\Delta y &\geqq \frac{hc}{e}.\end{aligned}\right\} \qquad \text{(II)}$$

Andere Formulierung der Beziehungen (I), (II). Offenbar haben die Gleichungen (I), (II) die richtige *relativistische Symmetrie*. Man kann ihren Inhalt auch so zusammenfassen: Bilden wir über ein beliebiges zweidimensionales Flächenstück im vierdimensionalen Raumzeitgebiet das Integral

$$J = \int F_{\mu\nu}\,dS^{\mu\nu},$$

wo $F_{\mu\nu}$ die elektromagnetischen Feldstärken und $dS^{\mu\nu}$ die Komponenten eines infinitesimalen Flächenelements sind, so ist J nur bis auf eine Ungenauigkeit

$$\Delta J = \frac{hc}{e}$$

bestimmt*. Dasselbe gilt für ein Integral

$$J = \oint \Phi_\mu dx^\mu$$

über eine geschlossene Kurve im Raumzeitgebiet, wenn Φ_μ das Viererpotential bezeichnet.

Schlußbemerkungen. Die bisherige Quantentheorie der elektromagnetischen Felder ist nicht geeignet, eine deduktive Begründung der Gleichungen (I), (II) zu geben. Sie behauptet nämlich die Möglichkeit, eine *einzelne* Feldstärkenkomponente, z. B. $\mathfrak{E}_x$, zu einem exakt bestimmten Raumzeitpunkt x, y, z, t beliebig genau zu definieren, was durch unsere Gleichungen ausgeschlossen wird. Ferner liefert die bisherige Theorie für eine gleichzeitige Messung z. B. von $\mathfrak{E}_x$ und $\mathfrak{H}_y$ in einem Raumgebiet der Größe $(\Delta l)^3$ nach Heisenberg** eine Unbestimmtheit

$$\Delta \mathfrak{E}_x \Delta \mathfrak{H}_y \geqq \frac{hc}{(\Delta l)^4},$$

während dagegen unsere, schon für gesonderte Messung von $\mathfrak{E}_x$ und $\mathfrak{H}_y$ geltenden Gleichungen durch Multiplikation

$$\Delta \mathfrak{E}_x \Delta \mathfrak{H}_y \geqq \frac{h^2 c^2}{e^2 (\Delta l)^4}$$

ergeben, also einen um den Faktor hc/e^2 größeren Minimalwert.

Eine Zurückführung der Gleichungen (I), (II) auf Multiplikationsgesetze der die Feldgrößen darstellenden Operatoren kann also erst von einer künftigen Theorie erwartet werden, welche auch von dem Werte der Feinstrukturkonstanten Rechenschaft geben müßte.

Charkow, Physikalisch-Technisches Institut.

---

* Auf diese Formulierungsweise wurden wir von Herrn D. Iwanenko hingewiesen. Vgl. auch J. Q. Stewart, Phys. Rev. **34**, 1290, 1929.

** W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Leipzig 1930.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.

Die Herstellung von Wismut-Antimon-Vakuumthermoelementen durch Verdampfung.

Von **H. C. Burger** und **P. H. van Cittert** in Utrecht.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1930.)

Es wird eine Methode beschrieben zur Herstellung eines sehr empfindlichen Bi—Sb-Vakuumthermoelements geringer Trägheit.

Bei der Konstruktion von Thermoelementen, welche zur Messung von Strahlung dienen, hat man oft zu beachten, daß eine möglichst hohe Empfindlichkeit notwendig ist. Man muß also die Elemente derart herstellen, daß eine gegebene Menge Strahlungsenergie eine möglichst große elektrische Energie liefert. In der Praxis bedeutet dies, daß bei nicht zu großem Widerstand die EMK möglichst groß sein soll. Weiter hat man zu bedenken, daß eine Bedingung für die Brauchbarkeit eines Thermoelements ist, daß seine Einstellungszeit nicht zu groß ist.

Ein Thermoelement, das große Empfindlichkeit, kombiniert mit kleiner Trägheit, besitzt, ist vor einigen Jahren von Moll und Burger* hergestellt.

Ein Streifen des Mollschen „Thermoblechs“** wurde sehr dünn ausgewalzt auf eine Lampenbrücke montiert und in eine Glas- oder Quarzröhre eingeschmolzen. Diese wurde evakuiert und abgeschmolzen. Durch die geringe Dicke und das Vakuum wird die Wärmeabfuhr klein und also die Empfindlichkeit groß; durch die geringe Dicke, auch bei der Lötstelle wird die Einstellungszeit klein. Leider ist dies Thermoelement, das in vielen Beziehungen günstig ist, in einer Hinsicht nicht so gut, wie man erreichen kann, und zwar weil die verwendeten Metalle — Konstantan und Manganin — eine Thermokraft von nur etwa 40 μV/Grad haben. Bedeutend günstiger ist die schon mehr als ein Jahrhundert bekannte Kombination Wismut—Antimon. Diese hat eine Thermokraft, welche, abhängig von der Orientierung der Kristallachse des Wismuts, zwischen 75 und 150 μV/Grad liegt. Es ist selbstverständlich, daß man oft Bi—Sb-Thermoelemente für Strahlungsmessungen verwendet hat. Es ist dabei

---

* ZS. f. Phys. **32**, 575, 1925.

** Proc. Phys. Soc. London **35**, 258, 1923.

aber kaum gelungen, die ursprüngliche Mellonische Thermosäule zu verbessern, weil Wismut und Antimon beide so schwer bearbeitbar sind, daß man bisher keine Thermoelemente von genügender Dünnheit aus diesen Metallen hergestellt hat. Die große Thermokraft blieb daher unausgenutzt, weil die beträchtliche Dicke es nicht erlaubte, die maximal erreichbare Empfindlichkeit zu realisieren und überdies die durch die große Dicke bedingte Trägheit die Brauchbarkeit beeinträchtigte.

Mit der Entwicklung der Vakuumtechnik der letzten Dezennien hat man neue Methoden zur Erhaltung dünner Schichten ausgebildet, und

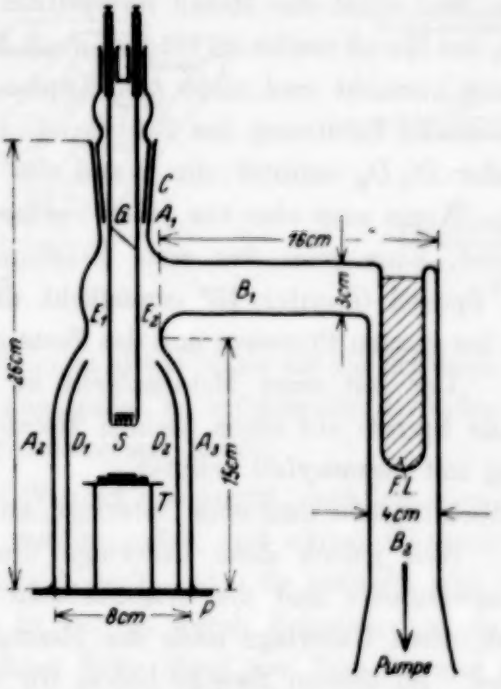


Fig. 1.

zwar durch Zerstäubung und durch Verdampfung im Vakuum. Die letztere Methode schien uns aussichtsreich zur Erhaltung von Vakuumelementen mit den gewünschten Eigenschaften. Für die Verdampfung von Wismut und Antimon haben wir einen Glasapparat (Fig. 1) verwendet, den wir früher für die Herstellung von Silberspiegeln gebraucht haben. Ein Glasgefäß $A_1A_2A_3$ ist unten durch eine Glasplatte P geschlossen: Glasgefäß und Platte sind flach geschliffen, ein wenig Ramsayfett genügt für die Dichtung. Ein weites Rohr B_1B_2, mit einem Gefäß FL für flüssige Luft versehen, führt zu einer Hochvakuumpumpe. Zwischen B_2 und der Pumpe ist ein eiserner Hahn mit großer Bohrung geschaltet, welcher es erlaubt, das Gefäß zu öffnen, während die Pumpe in Wirkung bleibt. Mittels eines Schliffes C können zwei Elektroden E_1E_2 eingeführt werden. An die Enden

dieser Elektroden wird eine aus Wolframdraht gewundene Spirale S von einigen Millimetern innerer Weite mit Schrauben befestigt. In dieser Spirale wird ein dünnes Stäbchen des zu verdampfenden Metalls eingelegt. Diese Stäbchen aus Wismut oder Antimon werden erhalten durch Aufsaugen des geschmolzenen Metalls in ein Glasrohr; nach dem Erstarren des Metalls wurde das Glas zersplittert und entfernt. Die Erhitzung des Metalls findet im Hochvakuum statt, indem man einen elektrischen Strom durch die Spirale schickt. Zumal bei Antimon muß man sehr vorsichtig vorgehen und die Stromstärke nur langsam von einem kleinen Wert ausgehend vergrößern, weil sonst das Metall fortspritzen kann. Mit einiger Vorsicht gelingt es, das Metall restlos zu verdampfen. Die Elektroden $E_1 E_2$ sind absichtlich lang gemacht und nicht aus Kupfer, sondern aus Eisen hergestellt, um zu starke Erhitzung des Schliffes C zu vermeiden.

Ein Glaszylinder $D_1 D_2$ schützt die Wand des Gefäßes $A_2 A_3$ vor Metallniederschlag. Wenn man also vor jeder Verdampfung einen reinen Glaszylinder einsetzt, kann man das erste Stadium der Verdampfung beobachten. Ein Spiegel G unter 45° ermöglicht die Beobachtung der Spirale S während des ganzen Prozesses und das Feststellen der Beendigung der Verdampfung. Das mit einer Metallschicht zu bedeckende Objekt stellt man unter die Spirale auf einen kleinen Metalltisch T, welcher es vor Verunreinigung mit Ramsayfett schützt.

Selbstverständlich braucht man eine Unterlage, auf welcher das Metall aufgefangen wird. Weil jedoch diese Unterlage die Trägheit des herzustellenden Thermoelements und die Wärmeabfuhr vergrößern würde, haben wir versucht, diese Unterlage nach der Herstellung des Elements wieder zu beseitigen. Zu diesem Zwecke haben wir das Metall auf sehr dünnes Zinkblech sublimiert und versucht, nachher das Zink mit verdünnter Essigsäure zu lösen. Obwohl es so gelang, dünne Bändchen von Wismut oder von Antimon zu bekommen, gelang es leider nicht, dasselbe Verfahren auf die Kombination dieser Metalle anzuwenden, weil immer ein Bruch auftrat. Wir haben deshalb darauf verzichtet, Thermoelemente ohne Unterlage herzustellen. Die Verdampfung auf sehr dünne Glimmerbändchen hat uns schließlich Elemente geliefert, bei welchen die schädliche Wirkung der Unterlage nicht störend war. Diese Bändchen werden durch Spaltung des Glimmers in folgender Weise hergestellt. Die Hauptrichtungen einer Glimmerplatte werden optisch festgestellt und dann wird die Platte auf einen etwa 2 mm dicken Stab derart aufgerollt, daß die Stabrichtung mit einer der Hauptrichtungen parallel ist. Wenn man danach versucht, die Glimmerplatte in der üblichen Weise zu spalten, bekommt

man ohne weiteres dünne Bändchen. Es ist so möglich, Bändchen von einer Breite von 1 bis 0,1 mm zu erhalten, und zwar so dünn, daß sie Interferenzfarben zeigen, also dünner als 1 μ. Diese Bändchen sind in Anbetracht ihrer geringen Dicke auffallend stark.

Eine Anzahl dieser Bändchen werden nebeneinander auf ein Kupferstück (Fig. 2) montiert. Dazu werden die Enden mit Wasserglas auf die Schienen A_1 und A_2 festgeklebt. Die Rinnen C_1 und C_2 verhindern ein Überkriechen des Wasserglases dem Bändchen entlang. Der mittlere

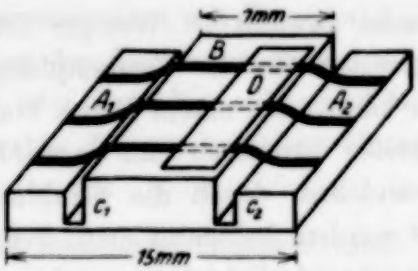


Fig. 2.

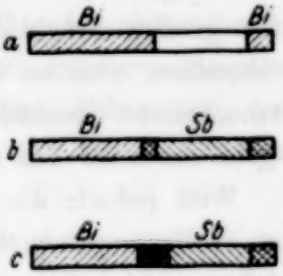


Fig. 3.

Teil B des Kupferstücks ist etwas höher als die Schienen A_1 und A_2, damit die Bändchen, wie aus später zu erörternden Gründen notwendig ist, in Luft eine gute Wärmeableitung haben.

Zuerst wird das Wismut verdampft, nachdem man die Stellen, welche nicht „wismutiert" werden sollen, mit einem Glimmerstreifen D (Fig. 2) von etwa 3 mm Breite bedeckt hat. Es entsteht eine Wismutschicht auf den Bändchen, wie in Fig. 3a durch Schraffierung dargestellt ist. Das Wismut an der rechten Seite dient zur Verankerung des später zu verdampfenden Antimons an der Stelle, welche bei der Montierung des Thermoelements leicht beschädigt wird. Es haftet nämlich Antimon nicht so stark an Glimmer wie Wismut.

Nach Bedeckung der linken Seite der Bändchen mit einer breiten Glimmerplatte wird das Antimon verdampft und es entsteht also das Stadium des Thermoelements, wie es in Fig. 3b dargestellt ist. Die Kontaktstelle der beiden Metalle in der Mitte des Thermoelements braucht nicht breiter als einige zehntel Millimeter zu sein.

Ein großer Vorteil der beschriebenen Methode ist, daß man die Metallschichten in jeder beliebigen Dünnheit bekommen kann, und daß es, im Gegensatz zu anderen Methoden, ebenso leicht ist, eine dünne wie eine dicke Schicht herzustellen. Wir haben sehr gute Thermoelemente mit einer Wismutschicht von etwa 1 μ, und einer Antimonschicht von etwa

0,5 μ erhalten. Man kann die gewünschte Dicke leicht durch Abwägen der zu verdampfenden Metallmengen reproduzieren.

Für das Schwärzen der Elemente haben wir nicht das übliche Verfahren angewandt, sondern eine neue Methode ausgearbeitet, welche, zumal für unseren Zweck, besser geeignet ist. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß Metalle, welche in einer Gasatmosphäre von geeignetem Druck verdampft werden, nicht als eine zusammenhängende, metallisch reflektierende, sondern als eine auffallend schwarze Schicht niedergeschlagen werden. Viele Metalle eignen sich für diese Methode des Schwärzens, und wir haben wegen der großen Flüchtigkeit Antimon gewählt*. Weniger flüchtige Metalle brauchen eine so hohe Temperatur für die Verdampfung, daß das Thermoelement beschädigt werden kann. Bei einem Druck von etwa 0,5 mm gibt Antimon auf nicht zu heißer Unterlage eine samtschwarze Schicht. Weil jedoch die Glimmerbändchen durch die Strahlung der glühenden Wolframspirale stark erhitzt werden, bekommt man, wenn man die Bändchen nicht kühlt, eine nicht genügende Schwärzung. Aus diesem Grunde haben wir das Kupferstück B (Fig. 2) so konstruiert, daß die Bändchen nur durch eine sehr dünne Luftschicht von Kupfer getrennt sind.

Wie lang die Strecke, welche man schwärzt, gewählt werden soll, hängt von der Verwendung des herzustellenden Thermoelements ab. Hat man die Absicht, es für Energiemessungen im Spektrum zu gebrauchen, so ist es im allgemeinen von Vorteil, die zu messende Spektrallinie verkleinert auf dem Thermoelement abzubilden und man bestrahlt deshalb nur die unmittelbare Umgebung der Kontaktstelle. Wir haben somit, weil wir diese Anwendung beabsichtigen, nur eine Strecke von 1 bis 2 mm geschwärzt (Fig. 3c). Diese Beschränkung der Schwärzung hat den Vorteil, daß die unbestrahlten Teile weniger Wärmeableitung durch Strahlung haben und deshalb die Empfindlichkeit etwas größer wird.

Die in dieser Weise erhaltenen Thermoelemente werden auf eine Lampenbrücke montiert. Um einen guten Kontakt herzustellen, müssen sie angelötet werden, was aber wegen ihrer leichten Verletzbarkeit besondere Maßnahmen erfordert. Es bestehen bei der Montierung die folgenden Gefahren: Erstens kann durch eine zu hohe Temperatur beim Löten das Wismut schmelzen und zweitens das Antimon verdampfen. Weiter kann durch Knicken des Bändchens, zumal beim spröden Antimon, der elektrische Kontakt geschädigt werden. Wir haben zwei verschiedene Verfahren für

* Neulich hat Pfund (Rev. Scient. Instr. 1, 397, 1930) dieselbe Methode beschrieben. Er verwendet jedoch das weniger flüchtige Wismut.

die Montierung verwendet. Beim ersteren werden die Enden des Thermoelements elektrolytisch mit einer Kupferschicht von etwa 0,1 mm so überzogen, daß eine Länge von etwa 6 mm in der Mitte freibleibt. Durch diese Verkupferung wird das Anlöten erleichtert. Das Thermoelement wird dann mit einer verdünnten Wasserglaslösung auf die verzinnten, 8 mm voneinander entfernten Nickelelektroden der Lampenbrücke geklebt. Nach Trocknen des Wasserglases werden die zu verlötenden Stellen während einiger Sekunden in geschmolzenes Lot von etwa 220° getaucht. Bei der zweiten Methode, die vielleicht noch sicherere Kontakte gibt, haben wir das Thermoelement mit Rosemetall „angeklebt" und nachher die Kontaktstellen an den Enden des Elements elektrolytisch schwer verkupfert. Das Kupfer ist notwendig, weil sonst bei der weiteren Behandlung bei hoher Temperatur das geschmolzene Rosemetall das Bändchen nicht festhalten würde.

Das montierte Thermoelement wird jetzt in der üblichen Weise in eine Glasröhre eingeschmolzen und diese während einiger Stunden bei 100° ausgepumpt.

Die so hergestellten Vakuumthermoelemente sind gut haltbar. Der Widerstand und die Empfindlichkeit bleiben auch nach längerem Gebrauch konstant. Sie haben bei einer Breite von 0,3 mm einen Widerstand von etwa 30 Ohm. Ihre Einstellungszeit ist 2 bis 3 Sekunden, also nicht wesentlich verschieden von der des Moll-Burgerschen Elements. Ihre Empfindlichkeit ist jedoch etwa das 2,5fache.

Wir haben uns gefragt, ob diese Empfindlichkeit mit der zu erwartenden übereinstimmte. Dazu haben wir auch Thermokraft und Wärmeableitung quantitativ untersucht. Die erstere Größe wurde bestimmt, indem ein auf 0° abgekühlter Kupferdraht vorsichtig an die Kontaktstelle Wismut-Antimon eines nicht eingeschmolzenen Thermoelements gedrückt wurde. Es zeigte sich eine Thermokraft von 75 μV/Grad. Vergleicht man diesen Betrag mit den Resultaten, welche mit Stäbchen erhalten werden, die aus einem Kristall geschnitten sind, so stellt sich heraus, daß eine Thermokraft von 75 μV/Grad nur zu erklären ist, wenn die Hauptkristallachse des Wismuts senkrecht zur Oberfläche des Bändchens liegt. Die Orientierung des Antimons kann hieraus nicht bestimmt werden, weil sie auf die Thermokraft nur einen kleinen Einfluß hat. Sie ist daher für unser Problem ohne Bedeutung. Zur näheren Prüfung der Orientierung des Wismuts haben wir die (sehr beträchtliche) Widerstandsänderung eines Wismutbändchens in Magnetfeldern verschiedener Richtung gemessen. Das Verhältnis dieser

Änderungen ist mit den Resultaten von van Everdingen* in sehr guter Übereinstimmung, wenn man annimmt, daß die Hauptachse des Wismuts senkrecht zur Oberfläche des Bändchens steht. Eine andere Achsenrichtung würde ganz andere Zahlen liefern. Die kürzlich von Büssem, Gross und Hermann** veröffentlichten Röntgenaufnahmen dünner, durch Verdampfung erhaltener Wismutschichten bestätigen unseren Schluß vollkommen.

Eine Orientierung der Kristallachse des Wismuts in der Längsrichtung des Bändchens würde ungefähr die doppelte Thermokraft geben. Wir haben versucht, diese so viel günstigere Orientierung durch Wahl einer anderen Unterlage und auch durch Verdampfung in Magnetfeldern verschiedener Richtung zu erhalten. Leider ist es uns aber nicht gelungen, etwas an der Achsenorientierung zu ändern. In dieser Hinsicht bleibt prinzipiell noch die Möglichkeit, die Empfindlichkeit des Vakuumelements auf das Doppelte zu vergrößern.

Die Wärmeableitung in Metall und Glimmer haben wir untersucht, indem wir eine schmale Lichtlinie quer zum Bändchen eines fertigen Vakuumelements projiziert und dann das Bild in der Längsrichtung des Bändchens verschoben haben. Die EMK wurde als Funktion des Abstandes der erhitzten Stelle vom Zentrum des Bändchens gemessen. Die so erhaltene Beziehung, welche wir hier der Kürze halber nicht diskutieren wollen, gibt mit Hilfe der Theorie der Wärmeleitung die Möglichkeit, die Wärmeleitung quantitativ abzuschätzen. Es stellt sich heraus, daß die Wärmeableitung durch das Bändchen so gering ist, daß eine weitgehende Verringerung der Dicke der Metallschicht keinen Zweck haben würde. Andererseits hat auch eine Vergrößerung der Dicke keinen Zweck, weil der Widerstand des Thermoelements von der Größenordnung der üblichen Galvanometer ist. Überdies würde dann die Trägheit zu groß werden.

Die oben erwähnte Empfindlichkeit unserer Vakuumelemente ist, verglichen mit den Moll-Burgerschen, etwas größer, als man der Thermokraft nach erwarten könnte. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Rückseite unserer Elemente für langwellige Strahlung nahezu vollkommen reflektierend ist und also fast nicht ausstrahlt. Die dünne Glimmerschicht ist für diese Wellenlängen praktisch nicht absorbierend. Die Moll-Burgerschen Elemente waren an der Rückseite nie ganz rein und können für diese großen Wellenlängen sogar fast schwarz gewesen sein.

---

* Vgl. K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern; Die Wissensch. **35**, 114, 1911.

** ZS. f. Phys. **64**, 537, 1930.

Vergleicht man das ältere Konstantan-Manganinelement mit dem hier beschriebenen Bi—Sb-Elemente, so kann man schließen, daß letzteres bei derselben Einstellungszeit größere Empfindlichkeit hat. Es gibt aber Fälle, in denen man diese größere Empfindlichkeit kaum ausnutzen kann. Wenn man die Intensität einer Spektrallinie messen will, wird man ein verkleinertes Bild dieser Linie in der Längsrichtung auf das Bändchen projizieren. Mit verfeinerten optischen Hilfsmitteln gelingt es manchmal, das Bild sehr schmal zu machen, ohne zu viel Energie zu verlieren. Es ist dann zur Erreichung der höchsten Empfindlichkeit unbedingt notwendig, die Breite des Thermoelements derjenigen des Lichtbildes anzupassen und also ein sehr schmales Element zu verwenden. Das Bi—Sb-Element würde dann einen ziemlich großen Widerstand bekommen, welcher den Vorteil der großen EMK zum größten Teil aufheben würde.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Eine Methode zur Konservierung von Silberspiegeln.

Von **H. C. Burger** und **P. H. van Cittert** in Utrecht.

(Eingegangen am 16. Oktober 1930.)

Bekanntlich wird ein Silberspiegel durch atmosphärische Einflüsse im Laufe der Zeit gelb oder sogar braun. Diese Erscheinung kann sehr unangenehm sein, wenn die Spiegel in einer zu Intensitätsmessungen dienenden Anordnung Anwendung finden, zumal weil das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten für kleinere und größere Wellenlängen sich beträchtlich ändert. Nicht immer kann man sich mit Spiegeln aus einem anderen Metall helfen (z. B. mit Antimonspiegeln, durch Verdampfung hergestellt), weil man, zumal wenn das Licht durch mehrere Spiegel nacheinander reflektiert wird, zuviel an Lichtstärke einbüßen würde. In solchen Fällen kann man mit Vorteil den Silberspiegel durch Verdampfung im Vakuum mit einer dünnen Quarzschicht bedecken. Wir haben dazu den in der vorangehenden Arbeit* beschriebenen Apparat verwendet. In die Wolframspirale wurde statt Metall ein dünnes Quarzstäbchen gelegt. Die Quarzschicht darf nicht zu dick sein, weil sonst das Reflexionsvermögen des Spiegels merklich verringert wird. In dieser Weise konservierte Spiegel, aufbewahrt zusammen mit nicht bedeckten Spiegeln, sind nach $1^1/_2$ Jahren noch ganz gut, während die unbedeckten Spiegel dunkelbraun geworden sind.

* ZS. f. Phys. **66**, 210, 1930.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Beeinflussung des Funkenpotentials des Heliums durch Spuren von Wasserstoff.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Oktober 1930.)

Bei Glimmlichtgleichrichtern mit hochentgasten Eisenelektroden und Heliumfüllung zeigte sich bei längerer Brenndauer ein Steigen der Zündspannung (Funkenpotential) von 182 bis auf 330 Volt. — Als Ursache wurde durch Spektralaufnahmen das Verschwinden der letzten Spuren von Wasserstoff festgestellt. Die große Wirksamkeit geringer Wasserstoffmengen wird dadurch verständlich, daß das Wasserstoffion als nackter Kern eine viermal so große freie Weglänge hat als alle anderen positiven Ionen.

Von der Firma Osram werden Glimmlichtgleichrichter der in Fig. 1 wiedergegebenen Form hergestellt. Die Kathode der durchlässigen Richtung besteht aus einem gewellten Eisenblech, die Anode aus einem kleinen

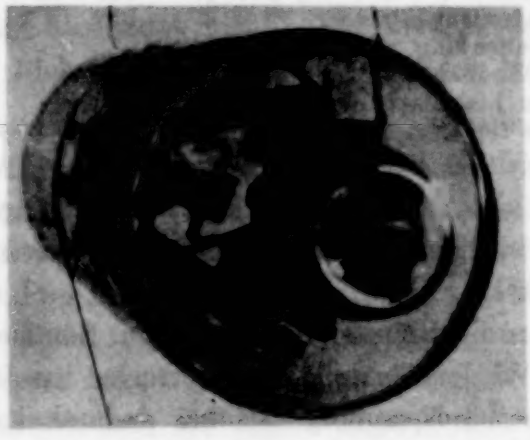


Fig. 1.

wolfsangelartigen Eisenstück in der Mitte. Die Füllung ist Helium von etwa 20 mm Druck. Bei den so gefertigten durch Ausheizen und gründliches Hochfrequenzglühen der Elektroden mit allen Mitteln vorentgasten Röhren zeigte sich gelegentlich, daß die Zündspannung allmählich so weit stieg, daß die Röhren für ihren Verwendungszweck ungeeignet wurden. Das bot die Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung.

Die Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung hatte dazu schon 1926 zwei Röhren Nr. 7 und 8 mit folgenden Daten zur Verfügung gestellt.

	Röhre Nr. 7	Röhre Nr. 8
Zündspannung der neuen Röhre	192 Volt	196 Volt
Nach 8 Stunden Gleichstrom-Belastung	182	188
„ 71 „ „	206	202

Beide Röhren wurden dann weiter in Dauereinschaltung genommen, und es zeigte sich, daß die Zündspannung dauernd weiter stieg. Nach insgesamt 770 Stunden Brenndauer betrug die Zündspannung, wenn die große Elektrode Kathode war, 340 bis 350, wenn die kleine Elektrode Kathode war, 270 bis 280 Volt. Dagegen hatte sich die Brennspannung überhaupt nicht geändert. Sie betrug nach wie vor etwa 185 Volt. Danach lagen die Röhren etwa ein Jahr unbenutzt im Schrank. Darauf wurde untersucht, ob die hohe Zündspannung etwa ein Entladeverzug infolge mangelnder Ionen in der Gasstrecke war.

Es wurde gemessen:

	Große Elektrode Kathode	Kleine Elektrode Kathode
Zündspannung im Dunkeln	333 Volt	281 Volt
Zündspannung im Tageslicht	352 „	257 „
Zündspannung bei Belichtung mit einer in nächster Nähe befindlichen Quecksilberquarzlampe, deren Licht auf die Innenseite der Kathode fiel	313 „	255 „

Es zeigte sich also, daß selbst die starke Strahlung der Quecksilberquarzlampe die Zündspannung nicht auf den früheren Wert herunterzudrücken vermochte.

Hierauf blieben die Röhren wieder bis zum Sommer 1930 unbenutzt liegen. Bei der Wiederaufnahme der Versuche wurde die Überlegung angestellt, daß die Zündspannung offenbar dadurch gestiegen war, daß durch die Dauereinschaltung eine Verunreinigung des Gases verschwunden war, die die Zündspannung stark herabsetzte. Es lag von vornherein nahe, als Verunreinigung Wasserstoff anzunehmen; denn das Wasserstoff-Atomion, das Proton, hat als nackter Kern Eigenschaften, über die kein einziges anderes positives Ion verfügt. Sein Durchmesser ist noch kleiner als der des Elektrons. Es hat also praktisch die gleiche freie Weglänge wie das Elektron, d. h. eine viermal so große freie Weglänge als alle anderen positiven Ionen. Seine Masse beträgt $^1/_4$ von der des Heliumatoms. Es

verliert infolgedessen bei den Zusammenstößen mit Heliumatomen nicht wie das Heliumion im Mittel die Hälfte seiner Energie, sondern nur 0,32. Es ist infolgedessen imstande, durch die große freie Weglänge, vereint mit der geringeren Energieabgabe im elektrischen Felde, sehr viel größere Energiemengen anzusammeln, als irgendwelche anderen positiven Ionen und ist damit ein ganz außergewöhnlicher kräftiger positiver Stoßionisator. Es ist also durchaus zu verstehen, daß schon äußerst geringe Mengen Wasserstoffionen die Zündspannung stark verringern und ihre Beseitigung infolgedessen die Zündspannung stark hinaufdrücken muß.

Ferner wird Wasserstoff, und zwar besonders als Ion, gierig von Eisen, das vollständig von Wasserstoff befreit ist, aufgenommen, so daß das allmähliche Verschwinden selbst der letzten Spuren bei der Dauereinschaltung erklärlich ist.

Es wurde deshalb zunächst untersucht, ob die Zündspannung durch Erhitzen der Elektroden mit Hilfe stärkerer Belastung wieder herabzudrücken war. Das war in der Tat der Fall. Es ergab sich beliebig oft reproduzierbar: wurde der Gleichrichter kurze Zeit mit 500 mA belastet und dann die Zündspannung gemessen, so betrug sie 210 Volt. Wurde dann der Gleichrichter längere Zeit, etwa eine Stunde, mit 100 mA belastet, so stieg sie wieder auf 300 bis 350 Volt. Auch hierbei ändert sich die Brennspannung überhaupt nicht. Die Verunreinigung ließ sich also beliebig zwischen Elektroden und Gas hin und her treiben.

Es wurde daraufhin weiter untersucht, ob sich unmittelbar durch Spektralaufnahmen nachweisen ließ, daß bei niedriger Zündspannung Wasserstoff vorhanden ist und bei hoher Zündspannung fehlt. Dazu wurden die Spektren bei niedriger und hoher Zündspannung mit Hilfe eines Spektrographen auf einer Pan-Agfa-Platte photographiert. Um beide Aufnahmen mit der gleichen Belichtungszeit und -intensität zu machen, blieb die Stellung des Glimmlichtgleichrichters bezüglich des Spektrographen in beiden Fällen unverändert, die Belichtungszeit betrug bei beiden Aufnahmen 30 Minuten, die Belastung des Glimmlichtgleichrichters jedesmal 100 mA. Da aber der bei hoher Belastung (500 mA) des Glimmlichtgleichrichters frei gewordene Wasserstoff bei der Belastung von 100 mA innerhalb der nötigen Belichtungszeit von 30 Minuten zum größten Teil von den Eisenelektroden wieder aufgenommen wurde, wurde im Falle der niedrigen Zündspannung die Belichtung so vorgenommen, daß 60 mal je eine halbe Minute belichtet, nach der Belichtung der Glimmlichtgleichrichter je eine halbe Minute lang mit 500 mA belastet wurde und danach

zur Abkühlung je 2 Minuten lang ausgeschaltet blieb. Damit wurde eine Gesamtbelichtung von 30 Minuten erhalten.

Die der hohen Zündspannung entsprechende Spektralaufnahme mußte ebenfalls mit unterbrochener Belichtung gemacht werden, da eine photographische Platte bei gleicher Belichtungsintensität während einer bestimmten ununterbrochenen Belichtungszeit anders geschwärzt wird, als wenn die gleiche Belichtungszeit etappenweise erreicht wird. Diese Spektralaufnahme wurde deshalb folgendermaßen ausgeführt:

Der Glimmlichtgleichrichter wurde während der ganzen Dauer der Aufnahme mit 100 mA belastet. 60 mal wurde je eine halbe Minute lang belichtet und je $2^1/_2$ Minuten lang wurde der Spalt des Spektrographen verdeckt, so daß auch in diesem Falle eine Gesamtbelichtungszeit von 30 Minuten erreicht wurde.

Mit bloßem Auge ließ sich feststellen, daß die auf die beschriebene Weise erhaltenen Spektren einen deutlichen Unterschied zeigten. Das zur niedrigen Zündspannung gehörende Spektrum enthielt mehr Linien als das der hohen Zündspannung entsprechende, außerdem traten im ersten Falle einige Linien stärker hervor als im zweiten. Bevor die Identifizierung dieser ausschlaggebenden Linien unternommen wurde, wurde mit einem lichtelektrischen Spektralphotometer festgestellt, ob die oben beschriebenen Maßnahmen zur gleichen Schwärzung gleicher Heliumlinien geführt hatten, die Gesamtbelichtungen also gleich waren. Aus schwachen Heliumlinien, bei denen das Schwärzungsmaximum bestimmt nicht erreicht war, konnte geschlossen werden, daß beide Aufnahmen hinsichtlich der Belichtung nahezu übereinstimmten. Die Belichtung war im Falle der niedrigen Zündspannung sogar etwas geringer.

Mit einem Zeissschen Spektralkomparator wurden in dem Wellenbereich von 4387 bis 5875 Å die im ersten Spektrum allein oder stärker als im zweiten Spektrum auftretenden Linien ausgemessen und daraus das das Füllgas der Gleichrichter verunreinigende Gas bestimmt.

Es zeigte sich einwandfrei, daß im Falle der niedrigen Zündspannung Wasserstoff und Neon vorhanden sind, die bei niedriger Belastung (100 mA) des Glimmlichtgleichrichters fast völlig von den Eisenelektroden verschluckt werden.

Aus den im ersten Teil der Arbeit erwähnten Gründen dürfte nicht das Verschwinden des Neons, sondern das des Wasserstoffs die Ursache des starken Anstiegs des Funkenpotentials der Entladungsröhren sein.

In einer vor kurzem erschienenen Untersuchung von F. Levi* über das Funkenpotential in Helium „konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der Funkenpotentialkurve darin liegt, daß das Funkenpotential des Heliums gerade von den letzten Fremdgasspuren stark beeinflußt wird und daß der Zustand der Elektroden einen großen Einfluß auf das Funkenpotential des Heliums hat". Eine Feststellung, welche Fremdgase wirksam sind, wurde nicht versucht. Auch waren bei den Versuchen die Elektroden nicht durch Hochfrequenzglühen entgast.

Die Spektralaufnahmen wären ohne die sehr großzügige Unterstützung und Überlassung der Apparaturen durch Herrn Prof. Wiedmann und die von Herrn Th. Lohmann geleistete Hilfe nicht möglich gewesen. Wir möchten ihnen auch an dieser Stelle dafür unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Ferner leistete Herr Techniker Betz bei den Versuchen wertvolle Hilfe.

Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

---

* Ann. d. Phys. **6**, 409, 1930.

Die Oberflächenspannung im Magnetfeld.

Von **Hermann Auer** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Oktober 1930.)

Im Zusammenhang mit einer größeren, demnächst erscheinenden Untersuchung über die Suszeptibilität paramagnetischer Ionen erwies sich eine Kontrolle der Unveränderlichkeit der Oberflächenspannung im Magnetfeld als wünschenswert. Die Versuchsanordnung ergab eine Maximalempfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-7}$, die bei bester Benetzung auf mehr als 50% erreicht wurde. Für Wasser, Alkohol und einige paramagnetische Salzlösungen wurde bei verschiedenen Temperaturen die Unbeeinflußbarkeit der Oberflächenspannung durch ein magnetisches Feld von 20000 Gauß innerhalb der Meßgenauigkeit von 10^{-5} bis 10^{-6} festgestellt.

Die vielfachen Widersprüche, die in den Ergebnissen verschiedener Untersuchungen über die Suszeptibilität paramagnetischer Salzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei Verwendung der Quinckeschen Steighöhenmethode vorliegen*, veranlaßten eine exakte experimentelle Prüfung der Frage, ob durch das magnetische Feld die Oberflächenspannung eine — etwa von der Konzentration abhängige — Veränderung erführe und so systematische Abweichungen der zusätzlichen kapillaren Steighöhe hervorrufe.

Bisher hat nur Piccard** im Rahmen einer Arbeit über die Suszeptibilität des Wassers die Oberflächenspannung im Magnetfeld bei Zimmertemperatur einer genaueren Bestimmung unterzogen***. Er benutzt ein

---

* Vgl. z. B. die Arbeiten über die Suszeptibilität der Kobaltionen von A. Trümpler (Diss. Zürich 1917), B. Cabrera, Jmeno et Marquina (Anales Soc. Espan. de Fis. y Quim. **14**, 357, 1916); A. Chatillon (Thèses 1927, Straßburg), die für die Konzentrationsabhängigkeit zum Teil einen stark gekrümmten Kurvenverlauf, zum Teil aber auch Unabhängigkeit der Suszeptibilität der Ionen von der Konzentration ergeben.

** A. Piccard, Diss. Zürich 1913 bzw. Arch. sc. phys. et nat. **35**, 209, 340, 458, 1913.

*** Ältere Arbeiten, die freilich nur qualitativ zu werten sind, untersuchen die Tropfenbildung im Magnetfeld. Quincke (Wied. Ann. **24**, 375, 1885) läßt paramagnetische Flüssigkeiten im Magnetfeld austropfen und findet eine Abhängigkeit der Tropfengröße vom Magnetfeld, freilich nur, wenn sich die Düse im inhomogenen Felde befindet, was natürlich durch eine rein äußerliche Deformation der Tropfenform erklärlich ist. Aber auch, wenn sich im homogenen Felde eine geringe Änderung der Tropfengröße ergeben hätte, ließe sich dies zwanglos durch den zusätzlichen magnetischen Druck auf die Flüssigkeitssäule erklären, der die Austropfgeschwindigkeit und damit auch das Tropfengewicht ändert.

Diese Fehlerquelle vermeiden Liebknecht u. Wills (Ann. d. Phys. **1**, 182, 1900) dadurch, daß sie diesen magnetischen Druck in Richtung der In-

U-Rohrsystem mit eng aneinanderliegenden Schenkeln verschiedenen Querschnitts und dadurch verschiedener kapillarer Steighöhe. Durch geeignetes Unterschichten mit Quecksilber kann dabei erreicht werden, daß sich die beiderseitigen Menisken auf gleicher Höhe, also in praktisch gleicher Feldstärke befinden. Eine Änderung der Oberflächenspannung im Magnetfeld müßte eine proportionale Änderung der kapillaren Steighöhen und eine gegenseitige Verschiebung der beiden Menisken hervorrufen.

Piccard kommt zu dem Ergebnis, daß sich bei Wasser innerhalb der Fehlergrenze seiner Steighöhenmethode keine sichere Änderung der Oberflächenspannung wahrnehmen ließ.

Nun wird allerdings die Empfindlichkeit seiner Anordnung durch die Unterschichtung mit Quecksilber herabgesetzt, da in einem normalen Steigrohr mit Flüssigkeiten verschiedener Dichte für die Steighöhe, wenn sie nicht kompensiert wird, die Dichte der tiefsten kommunizierenden Zone maßgebend ist. Wenn auch diese Empfindlichkeitsverminderung teilweise durch die Querschnittserweiterung des unteren Rohres reduziert wird, so schien eine Überprüfung der Frage vor allem von dem neuen Gesichtspunkt aus angezeigt, daß zur definitiven Klärung wesentlich zu unterscheiden ist zwischen der rein theoretischen Empfindlichkeit — dem Verhältnis der kleinsten, im Mikroskop noch wahrnehmbaren Bewegung des Meniskus zur kapillaren Steighöhe — und der tatsächlichen Verschiebung bei minimalen Änderungen der Oberflächenkräfte. Diese praktisch erreichbare Empfindlichkeit kann nämlich wegen der Reibung in der Flüssigkeit und an den Wänden und bei nicht ganz idealer Beweglichkeit des Meniskus unter Umständen um Zehnerpotenzen von der theoretischen Empfindlichkeit abweichen. So ist in der Piccardschen Anordnung auch keine Gewähr dafür gegeben, daß nicht etwa der mit Wasser überschichtete Quecksilbermeniskus klebt, und so ein eventueller Einfluß des Magnetfeldes bei den geringen Kräften tatsächlich in einer Verschiebung des Meniskus zum Ausdruck kommt. Das Ergebnis ist daher nur dann einwandfrei, wenn durch eine besondere Anordnung die konstante Proportionalität der Meniskusverschiebung mit den auf die Oberfläche wirkenden Kräften bis an den Schwellwert der Empfindlichkeitsgrenze herab für jeden Versuch kontrolliert wird.

---

homogenität kompensieren durch eine veränderte hydrostatische Druckhöhe, mit der sie auf stets gleiche Tropfgeschwindigkeit einstellen. Ihr freilich ebenfalls nur qualitatives Ergebnis ist wie bei Quincke Unabhängigkeit der Tropfengröße und damit der Oberflächenspannung von einem homogenen magnetischen Felde.

Zur weitgehenden Annäherung an die theoretische Empfindlichkeit ist einerseits zur Verminderung der Reibungskräfte das von den eventuell geänderten Kapillarkräften zu bewegende Flüssigkeitsvolumen möglichst herabzusetzen, andererseits die leichte Beweglichkeit des Meniskus unter Berücksichtigung der Erfahrung der neueren Steighöhenmethodik anzustreben.

Aus diesen Überlegungen heraus entwickelte sich folgende Anordnung, deren Einzelheiten aus der Figur ersichtlich sind. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem Glasrohr R, das zur Temperaturregulierung von einem Wassermantel umgeben ist. Im Innern dieses Rohres taucht eine enge Kapillare K, von einem zweiten, unten geschlossenen Rohr T

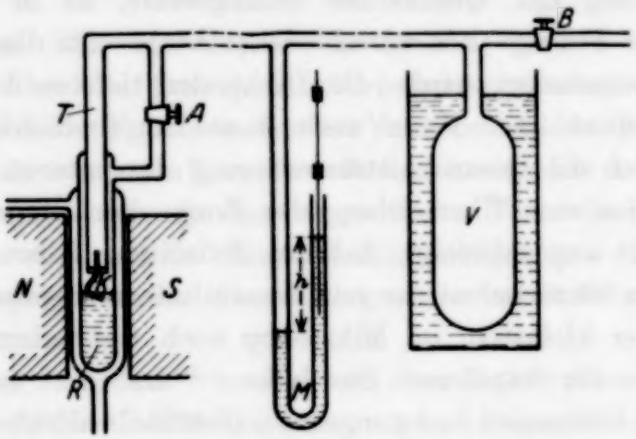


Fig. 1.

gehalten, durch die Oberfläche der Flüssigkeit, die entsprechend ihrer kapillaren Steighöhe durch die Oberflächenspannung im Kapillarrohr hochgehoben wird. Eine eventuelle Änderung der Oberflächenspannung unter der Einwirkung des homogenen magnetischen Feldes NS müßte sich in einer Verschiebung des Meniskus in K äußern.

Um die erforderliche gleiche Feldstärke am Orte beider Menisken zu sichern, wird durch Erhöhung des Gasdrucks im Rohr T der Kapillarmeniskus auf das Niveau der äußeren Oberfläche in R heruntergedrückt. Da die enge Kapillare sich nur wenige Millimeter tief unter die Oberfläche erstreckt, ist die von den etwa magnetisch geänderten Oberflächenkräften zu verschiebende Flüssigkeitsmenge auf wenige Kubikmillimeter beschränkt, was eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit zur Folge hat. Die Neigung der Kapillare bewirkt eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit um fast zwei Zehnerpotenzen.

Vor Ausführung jedes Versuchs wird das Rohr R nach wiederholter Reinigung mit heißer Chromschwefelsäure, verdünnter Flußsäure und heißem Wasserdampf mit der zu untersuchenden Flüssigkeit mehrmals vorgespült und gefüllt und dann bei offenem Hahn A das ganze Rohrsystem mit gereinigter Luft oder Wasserstoff gefüllt*. Nach Schließen des Hahnes A wird der Kapillarmeniskus durch Druckerhöhung in T mittels einer kleinen Handpumpe oder durch Temperaturerhöhung des Gasvolumens V etwas unter das Niveau der äußeren Oberfläche gedrückt und so in das Gesichtsfeld des mit Okularmikrometer versehenen Mikroskops gebracht. Die am Flüssigkeitsmanometer M ablesbare hydrostatische Druckhöhe h gibt die kapillare Steighöhe am Orte des Meniskus, wenn das Manometer mit der gleichen Flüssigkeit gefüllt ist wie R, anderenfalls ist mit dem Dichteverhältnis zu multiplizieren.

Einer im Mikroskop beobachteten Verschiebung $l = \Delta h/\sin\beta$ unter dem Einfluß des magnetischen Feldes würde eine Änderung der Kapillarkonstanten

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta h}{h}\cdot\alpha = \frac{l\cdot\sin\beta}{h}\cdot\alpha$$

entsprechen. l konnte auf etwa $3\,\mu$ genau festgestellt werden, der Sinus des Neigungswinkels β betrug bis unter $^1/_{50}$ und bei einer Kapillarweite von unter 0,3 mm ergab sich bei Wasser eine kapillare Steighöhe h von über 10 cm.

Aus diesen Daten errechnet sich eine Maximalempfindlichkeit $\Delta\alpha/\alpha$ von etwa $6\cdot10^{-7}$.

Wie schon erwähnt, ist aber außer dieser Ableitung, die zur theoretischen Empfindlichkeit führt, noch die Verminderung dieser Empfindlichkeit bei kleinen Verschiebungen durch Reibungs- und Benetzungswiderstände zu berücksichtigen. Die Bestimmung der tatsächlichen Beweglichkeit des Meniskus wird dadurch ermöglicht, daß man den auf die Oberfläche wirkenden Gasdruck, etwa durch meßbare Volumenänderung innerhalb enger Grenzen variiert. (In der Figur ist eine einfache Vorrichtung hierzu, ein im Manometer verschiebbarer dünner Stab, schematisch gezeichnet.) Die dabei auftretende Verschiebung des Meniskus im Mikroskop liefert in einfacher Umrechnung die Verminderung der errechneten Empfindlichkeit.

* Zur Erzielung bester Benetzung und Beweglichkeit des Meniskus ist die Kapillare mit einer Überlaufvorrichtung versehen, die durch Hochsaugen ein Durchspülen und Erneuern der Oberfläche unmittelbar vor jeder Messung ermöglicht. Außerdem ist auf Grund der guten Erfahrungen bei neuen Steighöheversuchen die Kapillare aus Jenaer Geräteglas gezogen, das schon vor dem Blasen mit Chromschwefelsäure und Flußsäure gereinigt wurde.

Dieser Reduktionsfaktor, der bei mangelhafter Benetzung (Kleben des Meniskus) mehrere Zehnerpotenzen betragen kann, konnte in der besprochenen Anordnung im Falle bester Benetzung bis unter 2 herabgedrückt werden. Dann allerdings ist die Anordnung derart empfindlich, daß es nur bei sorgfältigster Vermeidung jeglicher Temperaturschwankung im Flüssigkeits- und Gasvolumen (Wärmeisolation der Rohre, Wasserbad der Gefäße) und jeder Druckänderung im Beobachtungsraum möglich war, den Meniskus einigermaßen für kurze Zeit im Gesichtsfeld des Mikroskops zur Ruhe zu bringen. In diesen Augenblicken wird dann durch abwechselnd schnelles Ein- und Ausschalten des Feldes die dabei eventuell erfolgende Verschiebung des Meniskus beobachtet, oder durch Volumenänderung die Bestimmung der Empfindlichkeit durchgeführt.

Zur Untersuchung gelangte:

Destilliertes Wasser von 15° bis 92° C,

absoluter destillierter Alkohol von 15° bis 78° C,

wässerige Eisenchlorid- und Kobaltchlorürlösungen verschiedener Konzentration.

Die größte Genauigkeit konnte für destilliertes Wasser bei Zimmertemperatur erreicht werden, bei steigender Temperatur vermindert sich die Empfindlichkeit einerseits wegen der dabei abnehmenden Oberflächenspannung, andererseits wegen zunehmender Störungen durch Temperaturschwankungen.

Eine Beeinflussung der Oberflächenspannung durch ein magnetisches Feld von etwa 20000 Gauß konnte in keinem der durchgeführten Versuche innerhalb der Meßgenauigkeit von 10^{-5} bis 10^{-6} festgestellt werden.

Die Mitteilung dieser Versuchsergebnisse erscheint von Bedeutung, weil durch die vorliegende Untersuchung mit Sicherheit festgestellt ist, daß bei den mit der Quinckeschen Steighöhenmethode durchgeführten Suszeptibilitätsmessungen eine Beeinflussung der kapillaren Steighöhe durch das magnetische Feld weit unterhalb der Meßgenauigkeit der Methode nicht vorliegt, diese Fehlerquelle also nicht zur Deutung der großen Diskrepanzen in den bisherigen experimentellen Ergebnissen herangezogen werden kann.

Die Untersuchung der magnetischen Feldabhängigkeit der Oberflächenspannung soll über die unmittelbare Kontrolle der Steighöhenmethode hinaus weiterhin noch auf solche Substanzen ausgedehnt werden, die sich in der Oberfläche anreichern.

München, Physikalisches Institut der Universität, September 1930.

Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Absorption in angeregtem Quecksilberdampf mit Neonzusatz.

Von **Osamu Masaki** in Frankfurt a. Main.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1930.)

Es wird die Absorption der Übergänge $2\,^3P_{0,1,2} - 2\,^3S_1$ in angeregtem Hg-Dampf in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur des zugesetzten Neons untersucht. Während die Absorption von λ 4047 und 5461 Å schwach mit wachsendem Druck abnehmen, zeigt λ 4358 Å hierbei ein geringes Anwachsen. Mit wachsender Temperatur nimmt die Absorption von λ 4358 Å schnell zu und erreicht einen Sättigungswert, die von λ 4047 Å wächst langsam zu etwa demselben Sättigungswert, während λ 5461 Å ein schwaches Abfallen der Absorption zeigt und einen Sättigungswert erreicht, der etwas unterhalb der Sättigungswerte der anderen Linien liegt.

Die Absorption in leuchtenden Gasen und Dämpfen bei schwachen Strömen ist schon von vielen Forschern untersucht worden. E. P. Metcalfe und B. Venkatesachar* fanden bei Beobachtung der Absorption in angeregtem Quecksilberdampf bei schwachen Strömen, daß die Linien λ 5461, 4359, 4047, 3663, 3342, 3132 und 2967 Å besonders starke Absorption zeigen; auch an einem Trabanten von λ 5461 Å ist Absorption zu erkennen, dagegen weder an den gelben Linien λ 5791, 5770 Å, noch an λ 5068, 4916, 4347, 4339, 4078, 3984, 3917 Å.

Ausgedehnte Messungen der Absorption an vielen Linien des angeregten Neons wurden von K. W. Meissner** ausgeführt. Er beobachtete, daß die von den Zuständen s_3 und s_5 ausgehenden Linien große Absorption zeigen, während die von den Zuständen s_2 und s_4 ausgehenden Linien nur schwach absorbiert werden. K. W. Meissner und W. Graffunder*** sowie H. B. Dorgelo**** haben die Lebensdauer der metastabilen Zustände des Neons mit verschiedenen Methoden gemessen; es ergaben sich dabei ungefähr dieselben Werte. Die Zustände s_2, s_3, s_4 und s_5 entsprechen den Zuständen $^1P_1$, $^3P_0$, $^3P_1$ und $^3P_2$ des Quecksilbers, daher treten auch bei

---

* E. P. Metcalfe u. B. Venkatesachar, Proc. Roy. Soc. London (A) **100**, 149, 1921.

** K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.

*** K. W. Meissner u. W. Graffunder, ebenda **84**, 1009, 1928.

**** H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925.

den entsprechenden Linien analoge Erscheinungen auf. Dorgelo* fand bei Absorptionsmessungen in angeregtem Quecksilberdampf, daß die Linie λ 4358 Å ($2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$) bei großen Stromdichten in der Absorptionsröhre sowie bei höherer Temperatur eine stärkere Absorption zeigt, als die Linien λ 5461 Å ($2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$) und λ 4047 Å ($2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$).

Von R. Ladenburg, H. Kopfermann und Agathe Carst** wurde die anomale Dispersion an vielen Linien verschiedener, mit hochgespanntem Gleichstrom erregter Gase (H, He, Ne und Hg) untersucht. Sie fanden, daß die anomale Dispersion an den von metastabilen Termen ausgehenden Linien schon bei Bruchteilen eines Milliampere sichtbar wird und mit wachsendem Strom sich schnell einem Sättigungswert nähert, während die von instabilen Termen ausgehenden Linien erst bei höheren Stromdichten meßbare Effekte zeigen, sich dann aber mit wachsendem Strom ebenfalls schnell einem Sättigungswert nähern, der jedoch kleiner ist, als der für die von metastabilen Zuständen ausgehenden Linien.

Die Stärke der Absorption in angeregten Gasen und Dämpfen scheint wegen der obenerwähnten Untersuchungen nicht nur weitgehend von der Stromdichte abzuhängen, sondern auch von der Gasreinheit, dem Druck, der Temperatur usw. in der Absorptionsröhre. Besonders stark scheint die Absorption bei den von nicht metastabilen Zuständen ausgehenden Linien (z. B. $2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$ des Quecksilbers) von der Stromdichte und der Temperatur abzuhängen.

In der folgenden Untersuchung soll die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Absorption des durch elektrischen Strom angeregten Quecksilberdampfes mit Neonzusatz eingehend behandelt werden.

Das Neon diente dazu, den Stromdurchgang durch das Absorptionsrohr bei niederer Temperatur zu erleichtern. Nach den Untersuchungen von Stuart*** und Mannkopff**** über den Einfluß von Fremdgaszusatz auf die Quecksilberresonanzfluoreszenz ist zu vermuten, daß der Zusatz von Edelgasen die Absorption im Quecksilberdampf nicht so stark beeinflußt wie der anderer Gase.

Meßmethode. Für die Messung der Intensitäten der Spektrallinien wurde ein *Spektralphotometer* nach König-Martens benutzt, das in kurzer Zeit den Prozentsatz der Absorption genügend genau zu messen erlaubt.

---

* H. B. Dorgelo, Physica **5**, 429, 1925.

** R. Ladenburg, H. Kopfermann u. Agathe Carst, Berl. Ber. **1926**, S. 255.

*** H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

**** R. Mannkopff, ebenda **36**, 315, 1926.

Die Versuchsanordnung und die Methode der Gasreinigung ist im allgemeinen dieselbe, wie die von K. W. Meissner für die Versuche über die Absorption in angeregtem Neon* benutzte.

Die Versuchsanordnung sei an Fig. 1a erläutert. Zum Evakuieren der Apparatur diente eine dreistufige Quecksilberdampfdiffusionspumpe mit einer Wasserstrahlvorpumpe. Das dem Kolben Ne entnommene Neongas strömte zuerst durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohlegefäß K zum primären Reinigungsgefäß R_1, das mit Magnesiumelektroden versehen war. (Zur Reinigung des Neons wurde die bei größeren Betriebsstrom-

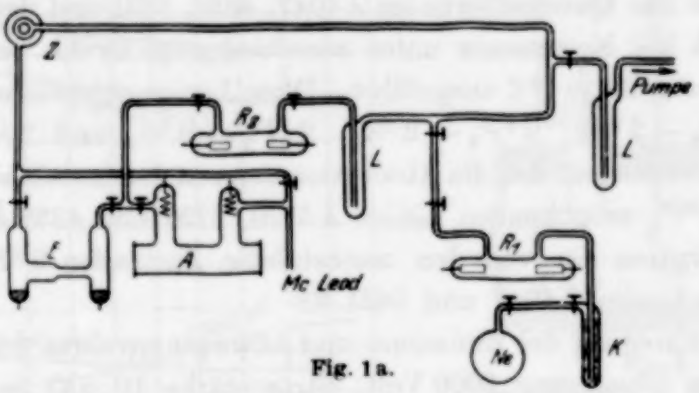


Fig. 1a.

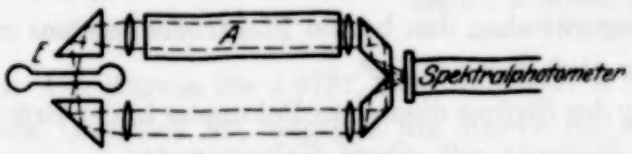


Fig. 1b.

Ne Neongefäß; R_1 primäres Reinigungsrohr; K Kohlegefäß; R_2 sekundäres Reinigungsrohr; A Absorptionsrohr; E Emissionsrohr; L Flüssige Luft-Gefäß; Z Zirkulationspumpe.

stärken von etwa 100 bis 200 mA stattfindende Zerstäubung der Magnesiumelektroden benutzt.)

Das schon in dem primären Reinigungsrohr R_1 gereinigte Neon wurde dann in ein zunächst mit der Pumpe evakuiertes Zirkulationsleitungssystem gelassen, welches ein zweites Reinigungsgefäß, ein Emissionsrohr, ein Absorptionsrohr und eine Zirkulationspumpe enthält. In der Zeichnung bedeutet K ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohlerohr, R_2 das zweite Reinigungsgefäß, das mit dem primären Reinigungsgefäß R_1 identisch ist, E ein Emissionsrohr, A ein Absorptionsrohr und Z eine Hg-Dampfstrahlpumpe. E und A enthalten etwas Quecksilber. Die Zirkulationspumpe und das sekundäre Reinigungsrohr dienen dazu, die Gasreinheit im ganzen

* K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.

Kreislauf aufrechtzuerhalten. Die Messung des Druckes erfolgt mit einem Mac Leod-Manometer. Fig. 1b zeigt die Meßanordnung mit dem König-Martens-Spektralphotometer. Das Licht des Emissionsrohres wird durch eine Prismenanordnung in zwei Teile geteilt; ein Teil fällt durch das Absorptionsrohr auf die eine Hälfte des Spektrometerspaltes, während auf die andere Hälfte der andere nicht durch das Absorptionsrohr gegangene Lichtanteil fällt; es werden gewöhnlich die Intensitäten mit oder ohne leuchtendem Absorptionsrohr miteinander verglichen.

Der Einfluß des Druckes. Es wurden verschiedene Messungen der Absorptionen der Quecksilberlinien λ 4047, 4358, 5461 und der Doppellinie 5770, 5790 Å bei Neonzusatz unter verschiedenem Druck bei konstanter Temperatur von $20 \pm 1^{\circ}$C ausgeführt. Diese Linien entsprechen den Übergängen $2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$, $2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$, $2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$ und $2\,^1P_1 - 3\,^3D_{2,1}$

Es ist zu erwarten, daß die Absorption der von den instabilen Zuständen $2\,^1P_1$ und $2\,^3P_1$ ausgehenden Linien λ 5770, 5790 und 4358 Å kleiner ist als die Absorption der von den metastabilen Zuständen $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_2$ ausgehenden Linien λ 4047 und 5461 Å.

Für die Anregung des Emissions- und Absorptionsrohres wurde derselbe Wechselstrom (Spannung 8000 Volt, Stromstärke 10 mA) benutzt. Die Dimension des Absorptionsrohres war 8,5 cm im Durchmesser und 16 cm in der Entfernung zwischen den beiden Elektroden, daraus ergibt sich eine Stromdichte von etwa 0,8 mA/cm^2.

Zur Messung der Ströme diente ein Bolometer in der Brückenanordnung nach Paalzow-Rubens mit einem Galvanometer.

Die Messungen wurden immer erst ausgeführt, nachdem die höchste Reinheit des Gases durch einen Betrieb des Reinigungsrohres von zwei oder drei Stunden erreicht war.

Tabelle 1.

Druck	Absorption %			
	5770, 5790 ($2\,^1P_1 - 3\,^3D_{2,1}$)	5461 ($2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$)	4358 ($2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$)	4047 ($2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$)
9,95	5,0	80,8	15,7	68,0
8,90	5,1	80,8	16,5	68,6
8,15	5,1	81,0	12,1	68,6
6,90	4,5	82,0	8,9	69,0
5,75	5,3	83,9	6,4	71,1
5,05	7,0	84,7	4,2	73,1
4,10	8,6	85,3	4,0	73,2
2,99	6,4	86,1	— 0,7	75,7
2,10	9,4	87,3	1,1	76,4
1,05	11,1	90,2	0,1	80,2

Die vorhergehende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Messungen, wobei den angegebenen prozentischen Absorptionen eine Genauigkeit von etwa $\pm 2\%$ zukommt.

In Fig. 2 ist diese Abhängigkeit der Absorption des Quecksilberdampfes vom Druck des zugesetzten Neons graphisch dargestellt; die Ordinate zeigt die Absorption in Prozent, die Abszisse den Ne-Gasdruck im Absorptionsrohr. Die Absorption für λ 5461 und λ 4047 Å ist groß, während die Linien λ 5770, 5790 und 4358 Å, wie man erwartet, nur schwache Ab-

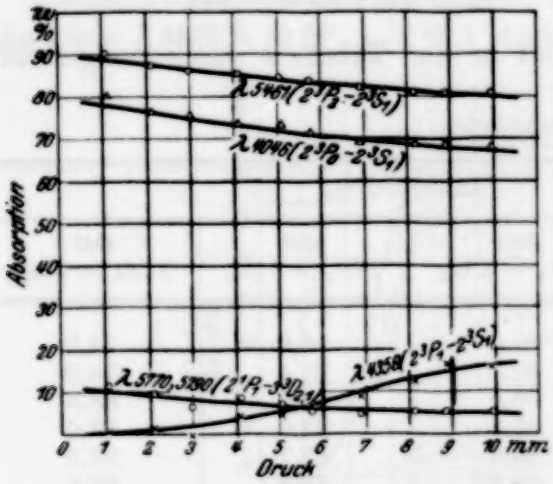


Fig. 2.

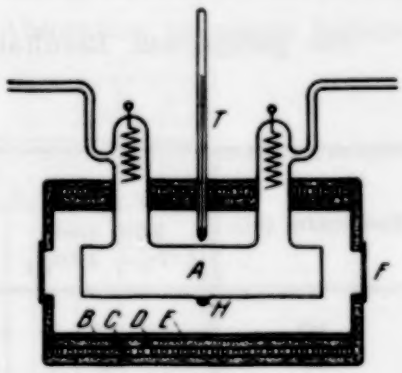


Fig. 3.
T Thermometer; *A* Absorptionsrohr; *B* Eisenrohr; *F* Glasfenster; *C* Asbestpapier; *E* Asbestpapier; *D* Heizdraht; *H* Quecksilber.

sorption zeigen. Die Kurven für λ 5791, 5461 und 4047 Å fallen allmählich mit wachsendem Gasdruck ab, wogegen die Kurve für λ 4358 Å hierbei ansteigt, jedoch sind die Änderungen in allen Fällen klein.

Eine Messung bei kleinerem Druck als 1 mm war nicht möglich, weil bei diesem Druck die Reinigung nicht mehr gut funktionierte und dann auch die Konstanthaltung der Stromdichte schwierig war.

Der Einfluß der Temperatur. Es wird jetzt die Absorption bei konstantem Neondruck, jedoch bei variabler Temperatur des Absorptionsgefäßes untersucht. Dazu wurde ein Absorptionsrohr aus Pyrexglas hergestellt, das einen Durchmesser von 2,6 cm und eine Elektrodenentfernung von 13 cm hatte. Dieses Absorptionsrohr befand sich in einem elektrischen Ofen.

In Fig. 3 ist dieser Ofen mit dem Absorptionsrohr dargestellt. Die Temperatur innerhalb des Ofens wurde auf $\pm 1^{\circ}$ C konstant gehalten. Bei den folgenden Messungen wurde der Neondruck so gewählt, daß das Mac Leod-Manometer einen Druck von $4 \pm 0{,}05$ mm zeigt; das bedeutet, daß im Absorptionsrohr ein konstanter *Totaldruck* von etwa diesem Betrage vorhanden ist.

Die Innentemperatur des Ofens wurde mit einem hineingesteckten Quecksilberthermometer gemessen, daher ist es möglich, daß eine gewisse Verspätung des Temperaturanstiegs für das Absorptionsrohr eintritt, dieser Fehler wurde dadurch eliminiert, daß immer das Mittel aus zwei Messungen, einmal bei ansteigender und einmal bei abfallender Temperatur, genommen wurde.

Emissions- und Absorptionsrohr lagen in Serie an einer Wechselspannung von 3000 Volt und wurden von einem Strom von 5 mA, was einer Stromdichte von 0,7 mA/cm² entspricht, durchflossen.

Die gefundenen Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Temperatur (° C)	Absorption %			
	5770, 5790 $2\,^1P_1 - 3\,^3D_{2,1}$	5461 $2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$	4358 $2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$	4047 $2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$
20	6,5	84,8	6,6	74,0
40	6,7	87,1	21,4	74,0
60	8,2	86,5	65,8	83,8
80	6,6	85,6	82,6	87,6
100	8,9	83,8	85,7	87,6
125	5,4	79,9	86,2	86,5
150	5,3	78,8	85,6	85,2
175	5,4	77,1	86,0	85,8
200	2,5	77,6	84,2	83,3
225	3,2	76,5	86,4	84,2
250	3,2	75,7	85,4	84,4

In Fig. 4 ist diese Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur graphisch dargestellt.

Wie aus der Figur zu ersehen ist, wird die Absorption der Linie λ 5461 Å, die dem Übergang aus dem metastabilen Zustand $2\,^3P_2$ entspricht, von etwa 80° C ab etwas kleiner, von etwa 125° C ab nimmt sie einen konstanten Betrag an. Die Absorption der von dem instabilen Zustand $2\,^3P_1$ ausgehenden Linie λ 4358 Å, deren Absorption bei Zimmertemperatur ganz gering ist, steigt bei einer Temperatur von etwa 40° C sehr stark an, und strebt gegen einen Sättigungswert, der größer ist als derjenige für λ 5461 Å. Nachdem die Temperatur ungefähr 100° C erreicht hat, wird auch die Absorption dieser Linie konstant. Die Absorption der Linie λ 4047 Å, die dem Übergang aus dem metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ entspricht, steigt von ungefähr 40° C ab gegen etwa denselben Wert an, den auch die Linie λ 4358 Å bei 100° C erreicht. Eine merkliche Änderung der Absorption für die

von dem instabilen Zustand $2\,^1P_1$ ausgehenden Linien λ 5770, 5790 Å ist nicht zu beobachten, wie man auch erwartet.

Bisher wurde angenommen, daß die Absorption in angeregtem Gas schnell mit wachsender Temperatur abnimmt, aber das obige Experiment zeigt etwas ganz anderes: Wenn das untersuchte Gas vollständig gereinigt ist, nimmt die Absorption nicht mit steigender Temperatur ab; ein starker Abfall tritt nur dann ein, wenn geringe Spuren von Zusatzgasen (außer Edelgasen) darin enthalten sind.

Auch Dorgelo (l. c.) beobachtete schon, daß mit wachsender Temperatur die Linie λ 4358 Å ($2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$) stärkere Absorption zu zeigen beginnt,

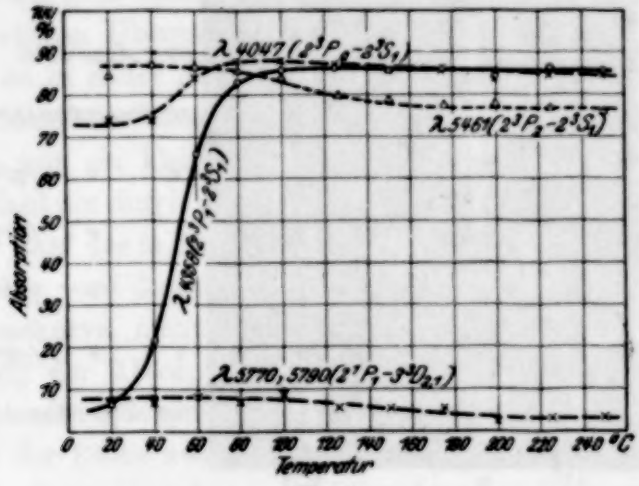


Fig. 4.

und zwar war bei ihm die Absorption dieser Linie bei 90° C schon größer, als die der Linien λ 4047 Å ($2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$) und λ 5461 Å ($2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$). Dagegen zeigen die Messungen des Verfassers (Fig. 4), daß die Absorption von λ 4047 Å niemals wesentlich durch diejenige von λ 4358 Å übertroffen wird. Diese verschiedenen Resultate Dorgelos und des Verfassers dürften ihren Grund in der besseren Befreiung von Fremdgasen (H) bei letzterem haben. Der Einfluß solcher Verunreinigungen ist darin zu sehen, daß durch Stöße zweiter Art mit den Fremdgasatomen die Zahl der metastabilen Hg-Atome im Zustand $2\,^3P_0$ stärker vermindert wird, als die Zahl der instabilen $2\,^3P_1$-Atome.

Die oben erhaltenen Ergebnisse haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den in der Einleitung besprochenen Resultaten von R. Ladenburg für den Einfluß der Stromdichte auf die anomale Dispersion in erregten Gasen, aber bei den obigen Resultaten haben die Absorptionskurven der beiden von den instabilen Zuständen ausgehenden Linien nicht den gleichen Charakter.

Die Photographien der Fig. 5 lassen den Einfluß der Temperatur auf die Absorption der vier Quecksilberlinien λ 5770 (und 5790), 5461, 4358 und 4046 Å deutlich erkennen; bei *a* und *g* war die Absorptionsröhre stromlos, bei *b* bis *f* war die Absorptionsröhre bei verschiedenen Temperaturen in Betrieb. Bei den Linien λ 5770, 5790 Å und λ 5461 Å sind im Gegensatz zur Linie λ 4358 Å, bei der eine starke Intensitätsänderung stattfindet, keine erheblichen Änderungen zu bemerken.

Auf der Photographie ist auch die schwache Linie λ 4078 Å ($2\,^3P_1 — 2\,^1S_0$) zu erkennen. Die Absorption dieser Linie zeigt nur eine geringe Veränderung

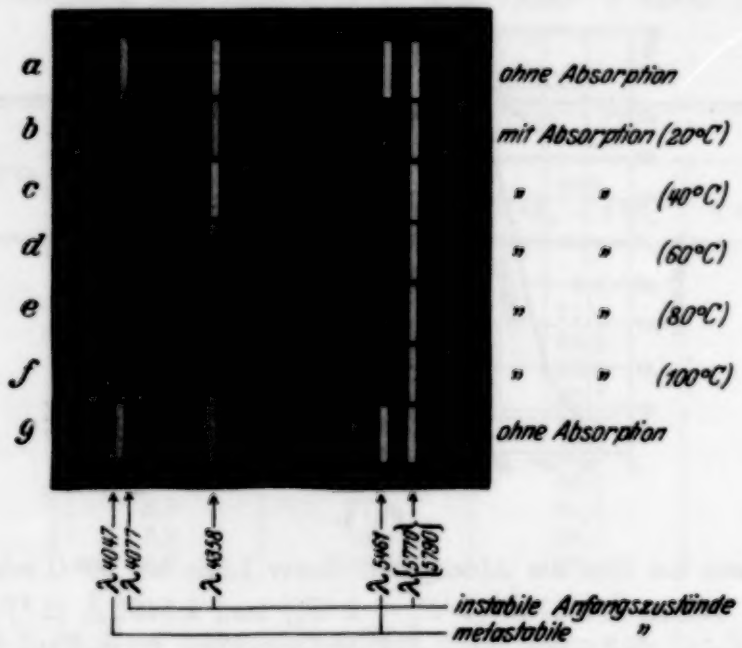


Fig. 5.

mit der Temperatur, obwohl diese Linie von demselben Anfangszustand $2\,^3P_1$ wie die Linie λ 4358 Å ($2\,^3P_1 — 2\,^3S_1$) ausgeht. Dieses verschiedene Verhalten der Absorption bei den beiden vom gleichen Anfangszustand ausgehenden Linien ist sehr bemerkenswert und soll in einer späteren Untersuchung behandelt werden.

Deutung der gefundenen Ergebnisse.

Für die Darstellung der Ergebnisse müssen hauptsächlich die folgenden Erscheinungen in Betracht gezogen werden:

1. Die Erzeugung der drei Zustände $2\,^3P_{0,1,2}$ durch elektrische Anregung;
2. die Stöße erster Art;
3. die Stöße zweiter Art;

4. die Diffusion der angeregten Atome nach der Wand des Absorptionsrohres;

5. die Übergänge durch Absorption von Lichtquanten aus dem Emissionsrohr;

6. die Übergänge durch Emission der Resonanzlinie ($2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$).

Die Zahlen der infolge elektrischer Anregung in diese Zustände pro Zeiteinheit gelangenden Atome kann man als konstant betrachten, da die Messungen bei stationären Verhältnissen ausgeführt wurden. Der Einfluß der Stöße erster Art ist als sehr klein zu betrachten; denn da die Abstände der Energieniveaus der Zustände ($2\,^3P_2 - 2\,^3P_1$, $2\,^3P_1 - 2\,^3P_0$) des Quecksilberatoms groß sind, besitzen nur sehr wenige Atome die zur Erzeugung der obigen Übergänge nötige kinetische Energie. Der Einfluß der Diffusion ist in erster Näherung auch zu vernachlässigen, da nicht der ganze Querschnitt des Absorptionsrohres von der Strahlung durchsetzt wird, sondern nur ein kleiner mittlerer Teil von einem Halbmesser von 0,36 cm. Die Zahl der durch die Übergänge 5. und 6. verschwindenden Atome hängt von der Zahl der in den betreffenden Anfangszuständen vorhandenen Atome ab; daher wird der Einfluß dieser Übergänge sich nur auf die Höhe der Absorptionskurve, nicht aber auf ihre Form bemerkbar machen. Für die Darstellung der Absorptionskurve braucht deshalb nur die Wirkung von 3. in Betracht gezogen zu werden.

Die Zahl der Stöße zweiter Art ist proportional der Zahl der Atome im betreffenden Zustand und nimmt mit wachsendem Neon- und Quecksilberpartialdruck zu, mit zunehmender Temperatur (bei konstantem Druck) ab. Der Partialdruck des Quecksilbers im Absorptionsrohr wird mit wachsender Temperatur zunehmen, jedoch ist für unseren Fall nicht das normale Sättigungsdruckgesetz zu verwenden, weil die Ansatzrohre des Absorptionsrohres (s. Fig. 3) aus dem elektrischen Ofen hervorragten und so eine niedrigere Temperatur hatten als die, welche im Innern des Ofens herrschte, und da außerdem durch das Absorptionsrohr immer gereinigtes Neongas zirkulierte. Ohne eine sichere Kenntnis des Partialdrucks des Quecksilbers ist eine genauere theoretische Berechnung unmöglich und es können vorerst nur qualitative Überlegungen über die Formen der experimentell gewonnenen Absorptionskurven angestellt werden.

Der Abfall der Absorptionskurve von λ 5461 Å ($2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$) mit wachsendem Neondruck bei dem Experiment über Druckabhängigkeit (s. Fig. 2) hat seinen Grund in der Wirkung der Stöße zweiter Art zwischen angeregten Quecksilberatomen und normalen Neonatomen, die den Übergang $2\,^3P_2 \rightarrow 2\,^3P_1$ verursachen. Infolge dieser Stöße nimmt die Zahl der im

$2\,^3P_1$-Zustand vorhandenen Atome mit wachsendem Neondruck zu, wodurch die Absorptionskurve für λ 4358 Å ($2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$) mit wachsendem Neondruck ansteigt, wie man aus Fig. 2 sehen kann. Die Wirkung des Übergangs $2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_0$ durch Stöße zweiter Art auf die Absorption der Linie λ 4047 Å ($2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$) ist sehr klein, wegen der geringen Zahl von Atomen im $2\,^3P_1$-Zustand. Von größerer Bedeutung für die Absorption der Linie λ 4047 Å sind dagegen die Stöße zweiter Art zwischen angeregten $2\,^3P_0$-Atomen und Neonatomen, die den Übergang $2\,^3P_0 \rightarrow 1\,^1S_0$ hervorrufen; die Absorptionskurve dieser Linie besitzt daher eine ähnliche Form wie die der Linie λ 5461 Å.

Der Abfall der Absorptionskurve für die Linie λ 5461 Å ($2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$) bei dem Experiment über Temperaturabhängigkeit ist durch die Stöße zweiter Art zu verstehen. Die Zahl der Übergänge durch diese Stöße ist für jedes Atom durch den Ausdruck $(\gamma z + \beta z')N$ gegeben, wo z, z' die Zahlen der Stöße zwischen angeregten Hg-Atomen und normalen Ne-Atomen bzw. zwischen angeregten und normalen Hg-Atomen, γ, β die Wahrscheinlichkeiten für die wirksamen Zusammenstöße, N die Zahl der Atome im angeregten Zustand bedeuten. Nach der kinetischen Gastheorie ist z bzw z' proportional mit $p/\sqrt{T}$, wo p den Neon- bzw. Quecksilberpartialdruck darstellt. Die Zunahme des Hg-Partialdrucks mit wachsender Temperatur ist viel größer als das Anwachsen von $\sqrt{T}$, daher nimmt die Zahl der Stöße zweiter Art mit wachsender Temperatur zu, weshalb die Absorptionskurve für die Linie λ 5461 Å mit zunehmender Temperatur fallen muß.

Für die Linie λ 4358 Å ($2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$) muß die Absorptionskurve mit wachsender Temperatur ansteigen, wenn durch Stöße zweiter Art häufiger Übergänge $2\,^3P_2 \rightarrow 2\,^3P_1$ als Übergänge $2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_0$ hervorgerufen werden. Die Absorptionskurve für die Linie λ 5461 Å beginnt bei der Temperatur von etwa 80° C an zu fallen, während die Kurve für λ 4358 Å bei etwa 40° C stark anzusteigen anfängt. Der *starke* Anstieg von λ 4358 Å (s. Fig. 4) und das verschiedene Verhalten der Absorptionskurven der Linien λ 5461 und 4358 Å können daher nicht allein durch Stöße zweiter Art verstanden werden; es ist wahrscheinlich, daß noch ein anderer Prozeß für die Auffüllung des $2\,^3P_1$-Niveaus eine Rolle spielt.

Man kann leicht aus den oben gegebenen experimentellen Daten entnehmen, daß die Zahl der im $2\,^3P_1$-Niveau angeregten Atome bis etwa 60° C ungefähr proportional mit dem Sättigungsdruck des Quecksilberdampfes ist; bei diesen niederen Temperaturen kann man den Partialdruck des Quecksilberdampfes noch als identisch mit dem Sättigungsdruck, d. h. die

Zahl der Atome im Grundzustand proportional zu dem Sättigungsdruck, betrachten. Daher scheint es plausibel, daß der oben erwähnte Prozeß eine Auffüllung des $2\,^3P_1$-Niveaus aus dem Grundzustand, d. h. einen Übergang $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ bedeutet.

Der Prozeß muß die wesentliche Eigenschaft besitzen, Atome aus dem Grundzustand $1\,^1S_0$ nur in den Zustand $2\,^3P_1$, nicht aber in die Zustände $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_2$ zu überführen. Die Absorption der Resonanzlinie λ 2536 Å, die dieses leisten würde, könnte jedoch wegen der starken Reemission keine wesentliche Anreicherung des $2\,^3P_1$-Zustandes hervorrufen, außerdem wäre die starke, durch das Experiment geforderte Temperaturabhängigkeit des Prozesses nicht verständlich. Es liegt nahe, anzunehmen, daß der Prozeß in Stößen *schneller* Elektronen mit Hg-Atomen im Grundzustand besteht, denn erstens wäre hierdurch die starke Temperaturabhängigkeit zu verstehen, und zweitens scheinen solche Stöße die oben geforderte Eigenschaft der vorzugsweisen Anregung des $2\,^3P_1$-Niveaus zu besitzen, da Ornstein, Burger und Kapuscinski* aus ihren Intensitätsmessungen an He-Linien schließen, daß für Anregung von Atomen durch schnelle Elektronen, wenn auch in nicht so ausgeprägter Weise, die gleichen Auswahlregeln gelten, wie bei der Wechselwirkung der Atome mit Strahlung**.

Der Anstieg der Absorptionskurve für die Linie λ 4047 Å ($2^3P_0 - 2^3S_1$) ist auch durch Stöße zweiter Art zu verstehen, denn Ähnlichkeit der Kurvenformen für diese Linie und für λ 4358 Å bedeutet wahrscheinlich, daß der Zustand $2\,^3P_0$ hauptsächlich durch Stöße zweiter Art aus dem Zustand 2^3P_1 aufgefüllt wird.

Zusammenfassung. Es wird die Absorption der Linien $2^3P_{0,1,2} - 2^3S_1$ von Quecksilber, dem Neon zugesetzt ist, untersucht.

Beim ersten Experiment wird bei konstanter Temperatur (20° C) der Neondruck im Absorptionsrohr, beim zweiten Experiment wird bei konstantem Neondruck die Temperatur verändert. Es zeigt sich mit wachsendem Druck eine Abnahme der Absorption bei den Linien λ 5461 Å ($2^3P_2 - 2^3S_1$) und λ 4047 Å ($2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$), wogegen die Absorption von λ 4358 Å ($2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$), die jedoch im ganzen bei Zimmertemperatur wesentlich kleiner als die der beiden anderen Linien ist, hierbei anwächst.

---

* L. S. Ornstein, H. C. Burger u. W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **51** 34, 1928.

** Zu ähnlichen Schlüssen für das Quecksilberspektrum kommt auch W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.

Mit zunehmender Temperatur zeigt sich eine Abnahme der Absorption von λ 5461 Å um etwa 10% im Gebiet von 80 bis 125° C, wonach sie einen konstanten Wert annimmt; bei λ 4047 Å nimmt von 40 bis 100° C die Absorption um etwa 10% zu, bei noch höherer Temperatur schwach ab; die Absorption von λ 4358 Å wächst zwischen 40 bis 100° C stark an, worauf sie einen Sättigungswert erreicht, der größer ist als der Wert der Absorption für λ 5461 Å bei diesen hohen Temperaturen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Ratschläge bin ich Herrn Prof. Dr. K. W. Meissner zu großem Dank verpflichtet, ebenso Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Wachsmuth für die Überlassung der Einrichtungen des Physikalischen Institutes, außerdem danke ich Herrn Dr. A. H. Rosenthal für seine freundliche Hilfe.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, August 1930.

Über die theoretischen Werte der Grundschwingungsquanten einiger gasförmigen Alkalijodide.

Von Frl. **H. J. van Leeuwen** in Delft (Holland).

(Eingegangen am 24. Oktober 1930.)

Anschließend an Rechnungen von Unsöld und Brück werden die Grundschwingungsquanten für LiJ, NaJ, KJ und RbJ berechnet und die Resultate mit experimentellen Daten verglichen.

Sommermeyer* hat aus Absorptionsspektren der gasförmigen Alkalihalogenide Werte für ihre Grundschwingungsquanten hergeleitet und sie mit älteren theoretischen Werten von Born und Heisenberg** verglichen. Diese theoretischen Werte waren aber noch unter der Annahme gewonnen, daß die acht Elektronen einer vollen äußersten Schale mit Kubensymmetrie im Ion angeordnet sind. Wie schon Unsöld*** bemerkt hat, ist durch die spätere Entwicklung der Wellenmechanik diese Annahme nicht mehr berechtigt, und für die Abstoßungs- und Anziehungskräfte, auf welche das Gleichgewicht der Ionen zurückzuführen ist, müssen andere als die Born-Heisenbergsche eingesetzt werden. Wohl hat Unsöld**** zuerst gezeigt, daß man diese in dem Spezialfall, daß das Kation klein gegenüber dem Anion ist, wenigstens in erster Näherung (also für den Fall undeformierter Ionen †) angeben und berechnen kann. Neben der elektrostatischen Anziehung tritt nämlich die Abstoßung auf, die davon herrührt, daß beim Eindringen des kleinen positiven Ions in das Gebiet, in dem sich die negative Hülle des negativen Ions befindet, ein Teil der negativen Ladung des letzten wirkungslos wird. Beim Eindringen geht die Anziehung also in Abstoßung über und es entsteht ein Gleichgewicht.

Die Rechnung ist so ausgeführt, daß man das negative Ion durch einen Z-fach geladenen Kern ersetzt, um den sich eine Schale von zwei bzw. acht Elektronen befindet, in deren Gebiet das einfach geladene punktförmige positive Ion eindringt. Die durch Anwesenheit des letzteren be-

* K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 548, 1929.
** M. Born u. W. Heisenberg, ebenda **23**, 388, 1924.
*** A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.
**** A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927.
† Born und Heisenberg hatten in ihrer klassisch-mechanischen Rechnung auch die zweite Näherung berücksichtigt, nämlich die Polarisationswirkungen, welche die Ionen gegenseitig aufeinander ausüben.

dingte Störungsenergie ist von Unsöld für den Fall berechnet, daß die Schale eine K- oder L-Schale ist, während Brück* die Rechnung für eine M- und N-Schale ausgeführt hat, indem er an der Bedingung festhielt, daß man das Kation als Punktladung betrachtet.

Die Brückschen Resultate gestatten, das Gleichgewicht für die Alkalichloride und -bromide zu bestimmen, die ein gegen das Anion kleines Kation haben, und daraus wieder das Grundschwingungsquant abzuleiten. Experimentelle Resultate für das Grundschwingungsquant gibt es aber für Chloride und Bromide, bei denen das Kation kleiner als das Anion ist, nach Sommermeyer nur für KBr, und diese Verbindung ist für den Vergleich mit der Theorie nicht günstig, weil das K-Ion gegenüber dem Br-Ion doch schon ziemlich groß ist. Die Übereinstimmung zwischen dem theoretischen ($205\,\mathrm{cm}^{-1}$) und dem experimentellen Wert ($283\,\mathrm{cm}^{-1}$) für das Grundschwingungsquant ist hier dann auch ziemlich unbefriedigend. Sommermeyer bemerkt hierüber ja auch, daß man eine bessere Übereinstimmung nur dann zu erwarten hätte, wenn die zweite Näherung (Anziehung durch gegenseitige Polarisation der Ionen) berechnet ist.

Man kann jedoch auch hoffen, mit der ersten Näherung bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten von Sommermeyer zu bekommen, wenn man diese Näherung für die Jodide berechnet, weil die Bedingung, daß das Kation klein gegen das Anion sein soll, hier besser erfüllt ist. Deshalb sei hier die Störungsrechnung für ein System gegeben, das aus einem Z-fach geladenen Kern, in dem die inneren Elektronenschalen zusammengezogen gedacht sind, und einer O-Schale besteht, die durch eine positive punktförmige Elementarladung gestört ist. Für die Elektronen der O-Schale sind Wasserstoffeigenfunktionen angenommen (wie auch bei Unsöld und Brück für die K- und L- bzw. M- und N-Schalen).

Für die Störungsenergie müssen die Integrale

$$W_{1S} = \int e H \psi_S^2 \, dV = -e^2 \int \frac{2}{\sqrt{D^2 + r^2 - 2Dr\cos\vartheta}} \psi_S^2 \, dV$$

und

$$W_{1P} = \int e H \psi_P^2 \, dV = -e^2 \int \frac{2}{\sqrt{D^2 + r^2 - 2Dr\cos\vartheta}} \sum_{m=-1}^{m=+1} (\psi_P, \tilde{\psi}_P) \, dV$$

bzw. für die $2S$- und die $6P$-Elektronen berechnet werden. Hierin ist dV ein Volumenelement im Konfigurationsraum, e die Elementarladung, D und r die Längen der Linien, die den Z-fach geladenen Kern mit bzw. dem

* H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928.

störenden Kern und einem Elektron verbinden, ϑ der Winkel zwischen diesen Verbindungslinien, ψ_S und ψ_P Wasserstoffeigenfunktionen für S- bzw. P-Elektronen, gebunden an einen Z-fach geladenen Kern, $\tilde{\psi}_P$ die zu ψ_P konjugierte Funktion.

Aus der allgemeinen Form der Eigenfunktion ψ:

$$\psi = \left\{\frac{1}{2\pi}\,\frac{2l+1}{2}\,\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\left(\frac{2Z}{na}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}\varrho^l$$
$$\cdot\left[\frac{d^{2l+1}}{d\varrho^{2l+1}}\left(e^{\varrho}\frac{d^{(n+l)}}{d\varrho^{(n+l)}}(\varrho^{(n+l)}e^{-\varrho})\right)\right]\cdot e^{-\varrho}P_l^m(\cos\vartheta)\,e^{im\varphi},$$

in der

$$\varrho = \frac{2Z}{na}r^*,$$

folgt somit für die S-Elektronen der O-Schale mit $n=5$, $l=0$

$$\psi_S = \left[\frac{1}{4\pi}\left(\frac{2Z}{5a}\right)^3\frac{1}{50\,(5!)^2}\right]^{1/2}e^{-\frac{\varrho}{2}}[-600+1200\varrho-600\varrho^2+100\varrho^3-5\varrho^4]$$

und für die P-Elektronen mit $n=5$, $l=1$, $m=-1,\ 0,\ +1$:

$$\psi_P = \left[\frac{1}{2\pi}\,\frac{3}{2}\,\frac{(1-m)!}{(1+m)!}\left(\frac{2Z}{5a}\right)^3\frac{3!}{10\,(6!)^3}\right]^{1/2}\varrho\left[\frac{d^3}{d\varrho^3}\left(e^{\varrho}\frac{d^6}{d\varrho^6}(\varrho^6e^{-\varrho})\right)\right]$$
$$\cdot\,e^{-\frac{\varrho}{2}}P_1^m(\cos\vartheta)\,e^{im\varphi}.$$

Weil

$$\sum_{-l}^{+l}\frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!}[P_l^{(m)}(\cos\vartheta)]^2 = P_l^{(1)} = 1^{**}$$

wird, wenn $R=\frac{2Z}{na}D$ gesetzt wird ($n=5$),

$$W_{1S} = \int eH\,\psi_S^2\,dV = -\frac{4Ze^2}{5a}\int\frac{dV}{\sqrt{R^2+\varrho^2-2R\varrho\cos\vartheta}}\,\frac{1}{4\pi}\left(\frac{2Z}{5a}\right)^3\frac{e^{-\varrho}}{50(5!)^2}$$
$$\cdot[-600+1200\varrho-600\varrho^2+100\varrho^3-5\varrho^4]^2,$$

und

$$W_{1P} = -\frac{4Ze^2}{5a}\int\sqrt{\frac{dV}{R^2+\varrho^2-2R\varrho\cos\vartheta}}\,\frac{1}{2\pi}\,\frac{3}{2}\left(\frac{2Z}{5a}\right)^3\frac{3!}{10\,(6!)^3}\,\varrho^2e^{-\varrho}\cdot$$
$$\cdot\left[\frac{d^3}{d\varrho^3}\left(e^{\varrho}\frac{d^6}{d\varrho^6}(\varrho^6e^{-\varrho})\right)\right]^2.$$

---

* Siehe A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband, 1929, S. 74ff.

** Siehe A. Sommerfeld, l. c. S. 103, Gleichung (2a).

Da man

$$\frac{1}{\sqrt{R^2+\varrho^2-2R\varrho\cos\vartheta}} \quad \begin{matrix}\text{für } \varrho < R \text{ durch } 1/R \text{ und}\\ \text{für } \varrho > R \text{ durch } 1/\varrho\end{matrix}$$

wegen der Eigenschaften der Kugelfunktionen ersetzen kann (vgl. Unsöld, l. c.), können die Integrationen auf eine nach ϱ reduziert werden und man erhält als Resultat für die Wechselwirkungsenergie der S- und P-Elektronen mit dem Kation, abgesehen von dem Coulombschen Anteil:

$$W_{S+P} = \frac{2Ze^2}{5a}\frac{e^{-R}}{7200}\left(\frac{57600}{R} + 51840 + 23040R + 7920R^2 - 360R^3 + 2340R^4 - 968R^5 + 252R^6 - 29R^7 + 1{,}5R^8\right). \quad (1)$$

Die effektive Kernzahl Z wird bestimmt, indem man aus dieser und der Coulombschen Energie das Gleichgewicht im Gitter bestimmt und die theoretische Gitterkonstante mit der experimentellen zusammenfallen läßt, unter der Annahme, daß die Störungsenergie (1) in bezug auf die nächsten sechs Nachbarn eines jeden Ions in Rechnung gebracht werden muß und für die anderen Ionen des Gitters vernachlässigt werden kann. Dazu kommt die Coulombsche Energie, also im ganzen:

$$W_g = -\frac{e^2}{D}\cdot 1{,}748 + 6\frac{2Ze^2}{5a}\frac{e^{-R}}{7200}\left(+\frac{57600}{R} + 51840 + 23040R + 7920R^2 - 360R^3 + 2340R^4 - 968R^5 + 252R^6 - 29R^7 + 1{,}5R^8\right),$$

wobei die Zahl 1,748 durch Summation der Coulombschen Kräfte im Gitter entstanden ist*.

Das Gleichgewicht im Gitter wird aus der Gleichung $\frac{dW_g}{dD} = 0$ bestimmt und liefert als Ionenabstand:

$$D_0 = \frac{na}{2Z}R_0 = \frac{5\cdot 0{,}532\cdot 10^{-8}}{2Z}\cdot 22{,}57\text{ cm},$$

während diese Größe aus der Gitterstruktur bestimmt ist als $0{,}5\cdot 10^{-8}a_0$ cm, wo

	für	LiJ	NaJ	KJ	RbJ
a_0		6,00	6,48	7,08	7,33

beträgt.

Daraus bestimmt sich Z zu . .	10,01	9,26	8,48	8,19

* Siehe E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524, 1918; O. Emersleben, ebenda **24**, 73, 97, 1923.

Damit ist wiederum die Energie für das Gasmolekül bestimmt, nämlich

$$W_m = -\frac{e^2}{D} + \frac{2Ze^2}{5a}\,\frac{e^{-R}}{7200}\left(+\frac{57\,600}{R} + 51\,840 + 23\,040\,R + 7920\,R^2 - 360\,R^3 + 23\,040\,R^4 - 968\,R^5 + 252\,R^6 - 29\,R^7 + 1{,}5\,R^8\right).$$

Gleichgewicht im Gasmolekül findet man bei einem Ionenabstand D_0', für den $\frac{dW_m}{dD} = 0$:

$$D_0' = \frac{na}{2Z}R_0' = \frac{5 \cdot 0{,}532 \cdot 10^{-8}}{2Z} \cdot 19{,}841\text{ cm},$$

und im Gleichgewicht die Schwingungsfrequenz ω (Schwingungszahl in 2π Sekunden) aus der Gleichung:

$$\omega^2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\,\frac{d^2 W_m}{dD^2},$$

in der m_1 und m_2 die Massen der Ionen sind.

Aus dieser Gleichung folgt für

	LiJ	NaJ	KJ	RbJ
$\omega \cdot 10^{-13}$ in sec^{-1}	9,59	4,99	3,53	2,57
$\frac{\omega}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1}	509	265	187	136,

wo die theoretischen Zahlen sich beziehen auf die Isotope von Li, K und Rb, die am meisten im Gemisch vorkommen, während die Zahlen für die Isotope, die am wenigsten vorkommen, für $1/\lambda$ in cm^{-1} sind: 614 (Li J), 184 (K J) und 185 (Rb J).

Demgegenüber wurden die experimentellen Werte für

	LiJ	NaJ	KJ	RbJ
$\frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1}	—	279	246	179

von Sommermeyer gefunden.

Befriedigend ist die Übereinstimmung für Na J und die Abnahme der Übereinstimmung nach der Seite der größeren Kationen, bei denen erstens die Bedingung, daß das Kation klein gegen das Anion sein soll, nicht so gut erfüllt ist, und zweitens die zweite Näherung, die hier vernachlässigt worden ist, gegen die erste an Bedeutung gewinnt, weil sie sich auf die Polarisationseffekte bezieht, die bei großen Ionen eine größere Rolle spielen als bei kleinen.

Über den Einfluß eines inhomogenen elektrischen Feldes auf die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Atome.

Von **Sisirendu Gupta** in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1930.)

Der Fall des inhomogenen Starkeffekts eines wasserstoffähnlichen Atoms wird nach den von Darwin modifizierten Diracschen Gleichungen ausgearbeitet. Das Feld wird als achsensymmetrisch und durch eine quadratische Funktion gegeben vorausgesetzt. Frequenzen und Intensitäten der Linien, in die die Feinstrukturlinien von H_α aufspalten, werden berechnet und in Tabelle 3, sowie Fig. 1 gegeben. Für einen Feldgradienten a im Betrage 10^6 ergeben sich so kleine Aufspaltungen — von der Größenordnung $^1/_{1000}$ Å —, daß man durch ihn nur eine Linienverbreiterung erwarten kann.

1. Eine Theorie des inhomogenen Starkeffekts hat O. Stern* auf Grund der alten Quantentheorie entwickelt, nach der sich jedes Energieniveau eines ungestörten Atoms in mehrere aufspaltet, deren Abstand dem Feldgradienten proportional sein soll. Insbesondere würde sich eine Balmerlinie in mehrere Linien aufspalten, deren Abstand von der ursprünglichen Linie aber so klein sein würde (von der Größenordnung $^1/_{1000}$ Å für einen Feldgradienten 10^6), daß das inhomogene Feld wahrscheinlich nur eine Verbreiterung der Linie bewirken würde.

Kramers** und R. Schlapp*** haben die Wechselwirkung zwischen Feinstruktur und homogenem Starkeffekt für den Fall eines schwachen elektrischen Feldes untersucht. Unter Verwendung der ursprünglichen Sommerfeldschen Feinstrukturtheorie zeigte Kramers, daß die erste Wirkung eines schwachen elektrischen Feldes die Aufspaltung jedes Feinstrukturniveaus in mehrere sein würde, und zwar in allen Fällen proportional dem *Quadrat* des Feldes. Dagegen hat R. Schlapp, von den beiden Darwinschen**** Wellengleichungen zweiter Ordnung ausgehend, gezeigt, daß in schwachen Feldern alle Feinstrukturniveaus, von den höchsten abgesehen, sich in mehrere mit Abständen spalten, die der *ersten Potenz* des Feldes proportional sind; während nur bei den höchsten Niveaus die Aufspaltungen dem Quadrat des Feldes proportional werden.

---

* O. Stern, Phys. ZS. **23**, 476, 1922.
** H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **3**, 199, 1920.
*** R. Schlapp, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 313, 1928.
**** C. G. Darwin, ebenda **116**, 227, 1927; **118**, 663, 1928.

In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluß eines inhomogenen elektrischen Feldes auf die Feinstruktur untersucht werden. Physikalisch entsteht das Problem, wenn sich ein strahlendes Atom in der unmittelbaren Nachbarschaft ionisierter Atome oder Moleküle befindet, deren elektrisches Feld sich naturgemäß dem inneren Atomfeld, das seinen Zustand bestimmt, überlagert. Ein solches äußeres Feld ist inhomogen und läßt sich in erster Näherung durch ein Potential mit linearen und quadratischen Gliedern beschreiben. Die linearen Glieder liefern den gewöhnlichen Starkeffekt: wir betrachten daher hier nur die quadratischen Glieder. Zur Vereinfachung der Rechnung wird eine gewisse axiale Symmetrie vorausgesetzt und das äußere Feld als schwach angenommen, so daß die durch dies Feld hervorgerufene Aufspaltung der ursprünglich zusammenfallenden Niveaus klein ist gegenüber den relativistischen Aufspaltungen. Als Wellengleichungen wurden die Darwinschen benutzt, von denen sich gezeigt hat, daß sie in den Diracschen* allgemeinen Gleichungen enthalten sind, und die Rechnungen schließen sich ebenfalls eng an das Vorgehen von Darwin und R. Schlapp an.

2. Wir wollen voraussetzen, daß das quadratische inhomogene Feld symmetrisch um die z-Achse und durch ein Potential der Form $a\,(x^2+y^2-2\,z^2)$ gegeben ist, die die Laplacesche Gleichung befriedigt. Da dies Feld dem Kernfeld des Elektrons überlagert wird, so gilt

$$V = \frac{Ne}{r} + a\,(x^2+y^2-2\,z^2)$$

und

$$E_x = \frac{Ne}{r^3}\cdot\frac{x}{r} - 2\,a\,x, \quad E_y = \frac{Ne}{r^3}\,\frac{y}{r} - 2\,a\,y, \quad E_z = \frac{Ne}{r^3}\,\frac{z}{r} + 4\,a\,z.$$

Hier ist N die Ordnungszahl, $-e$ die Elektronenladung und a der als klein angenommene Feldgradient. Da das Kernfeld viel stärker als das inhomogene Feld ist, ist das Vorkommen von a in den Darwinschen Gleichungen in den Gliedern am wichtigsten, in denen es von $1/c^2$ unabhängig wird.

In dieser Annäherung lauten die Darwinschen Differentialgleichungen

$$Df + \frac{1}{2}\,\frac{e}{mc^2}\cdot\frac{Ne}{r^3}\,[-i\,R_1\,g - R_2\,g + i\,R_3\,f + R_4\,f] = 0,$$

$$Dg + \frac{1}{2}\,\frac{e}{mc^2}\,\frac{Ne}{r^3}\,[-i\,R_1\,f + R_2\,f - i\,R_3\,g + R_4\,g] = 0$$

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928.

mit

$$D = \nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left(\frac{2\pi mc}{h}\right)^2 + \frac{4\pi i}{c^2 h}\left\{\frac{Ne^2}{r} + ea(x^2+y^2-2z^2)\right\}\frac{\partial}{\partial t} + \left(\frac{2\pi Ne^2}{ch}\right)^2 \frac{1}{r^2};$$

R_1, R_2, R_3 sind die x-, y,- z-Komponenten des Operators $\left[r \cdot \frac{\partial}{\partial r}\right]$ und $R_4 = \left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)$.

Zur Lösung dieser Gleichungen folgen wir dem Vorgang und den Bezeichnungen von Darwin* und R. Schlapp** und setzen

$$f = \sum_{k,u} a_{k,u}\,\psi_{n,k,u}; \quad g = \sum_{k,u} b_{k,u}\psi_{n,k,u},$$

wo

$$\psi_{n,k,u} = f_n^k\left(\frac{4\pi^2 mNe^2}{h^2(n+1)}r\right)P_k^u(\cos\Theta)\,e^{iu\varphi - \frac{2\pi i}{h}\left(mc^2 - \frac{2\pi^2 mN^2e^4}{h^2(n+1)^2} + \overline{W}\right)t}$$

$$(k \leqq n,\ -k \leqq u \leqq k).$$

Durch Substitution ergibt sich

$$\frac{D\,\psi_{n,k,u}}{\psi_{n,k,u}} = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\{\overline{W} + C(r) + ear^2(3\sin^2\Theta - 2)\}$$

mit

$$C(r) = \frac{8\pi^4 mN^4e^8}{c^2h^4(n+1)^4}\left\{\frac{1}{4} - \frac{(n+1)^2h^2}{4\pi^2Ne^2m}\cdot\frac{1}{r} + \left(\frac{(n+1)^2h^2}{4\pi^2 mNe^2}\right)^2\frac{1}{r^2}\right\}.$$

Die Gleichungen reduzieren sich auf

$$\sum\left[\frac{8\pi^2 m}{h^2}\{\overline{W} + C(r) + ear^2(3\sin^2\Theta - 2)\} - \frac{1}{2}\frac{Ne^2}{mc^2}\frac{u}{r^3} + \frac{1}{2}\frac{Ne^2}{mc^2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\right]a_{k,u}\,\psi_{n,k,u} - \sum\frac{1}{2}\frac{Ne^2}{mc^2}\cdot\frac{k+u}{r^3}\cdot b_{k,u}\,\psi_{n,k,u-1} = 0,$$

$$\sum\left[\frac{8\pi^2 m}{h^2}\{\overline{W} + C(r) + ear^2(3\sin^2\Theta - 2)\} + \frac{1}{2}\frac{Ne^2}{mc^2}\cdot\frac{u}{r^3} + \frac{1}{2}\frac{Ne^2}{mc^2}\cdot\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\right]b_{k,u}\,\psi_{n,k,u} - \sum\frac{1}{2}\frac{Ne^2}{mc^2}\cdot\frac{k-u}{r^3}\cdot a_{k,u}\,\psi_{n,k,u+1} = 0.$$

---

* C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 227, 1927.

** l. c.

Multipliziere nun jede Gleichung mit der komplexen Konjugierten von $\psi_{n,k',u'}$, wobei k' und u' irgendwelche bestimmten Werte haben und integriere über den ganzen Raum. Bei der Integration über φ verschwinden alle Glieder außer denen, für die $u = u'$ ist, und bei der Integration über Θ* verschwinden alle Integrale außer denen, wo für die Glieder mit $\sin^2\Theta$ $k = k'$ oder $k' = k \pm 2$ ist, und für alle übrigen Glieder $k = k'$ ist. Alle Integrationen über r finden sich in der Schlappschen Arbeit** außer den folgenden:

$$L = \int [f_n^k(\alpha r)]^2 r^4 \, dr \quad \text{und} \quad M = \int f_n^k(\alpha r) \cdot f_n^{k+2}(\alpha r) \cdot r^4 \, dr.$$

Die Integrationsgrenzen sind 0 und ∞ und α steht für $\frac{4\pi^2 m N e^2}{h^2 (n+1)}$.

Durch wiederholte partielle Integration ergibt sich

$$\alpha^5 L = 2^{-2n-3}(n+1)(n+k+1)!\,(n-k)!\,\{5n(n+2) - 3(k+2)(k-1)\},$$
$$\alpha^5 M = 5 \cdot 2^{-2n-3}(n+1)(n+k+3)!\,(n-k)!.$$

Daher lauten unsere Schlußgleichungen

$$-\frac{(n-k+2)(n-k+1)}{(2k-3)(2k-1)} \cdot G\, a_{k-2,u}$$
$$+\left[\overline{W} - W_1 - \beta u - \mu\delta - \frac{2}{15} \cdot \frac{(k^2 - 3u^2 + k)}{(2k-1)(2k+3)} \{5n(n+2) - 3(k+2)(k-1)\} G\right] a_{k,u}$$
$$-\frac{(k+u+2)(k+u+1)(k-u+2)(k-u+1)(n+k+3)(n+k+2)}{(2k+3)(2k+5)} G\, a_{k+2,u}$$
$$-(k+u+1)\beta\, b_{k,u+1} = 0, \qquad (2,1)$$

$$-\frac{(n-k+2)(n-k+1)}{(2k-3)(2k-1)} G\, b_{k-2,u}$$
$$+\left[\overline{W} - W_1 + \beta u - \mu\delta - \frac{2}{15} \cdot \frac{(k^2 - 3u^2 + k)}{(2k-1)(2k+3)} \{5n(n+2) - 3(k+2)(k-1)\} G\right] b_{k,u}$$
$$-\frac{(k+u+2)(k+u+1)(k-u+2)(k-u+1)(n+k+3)(n+k+2)}{(2k+3)(2k+5)} G\, b_{k+2,u}$$
$$-(k-u+1)\beta\, a_{k,u-1} = 0, \qquad (2,2)$$

---

* Adams Collected Papers, Bd. 2, S. 417–418.
** l. c. S. 317.

wo δ für $k = 0$ den Wert Eins hat und sonst verschwindet und

$$W_1 = \mu \left\{ \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{n+1} - \frac{1}{k+\frac{1}{2}} \right\}, \qquad \beta = \frac{\mu}{k(2k+1)(k+1)},$$

$$\mu = \frac{8\pi^4 m N^4 e^8}{c^2 h^4 (n+1)^3}, \qquad G = \frac{15}{32} \cdot \frac{h^4 (n+1)^2 a}{\pi^4 m^2 N^2 e^3}.$$

Zur Abkürzung wollen wir von nun an $\overline{W} - \frac{3}{4} \frac{\mu}{n+1}$ durch Ω ersetzen.

3. In beiden Gleichungen verschwinden alle Koeffizienten a und b, außer denjenigen, in denen $k \leqq n$, $-k \leqq u \leqq k$ ist. In jeder Gleichung des Systems treten nur zwei Indizes u auf, die sich um Eins unterscheiden. Schreiben wir für den Mittelwert der Indizes u, die in jeder Gleichung vorkommen, m, so sehen wir, daß wir Gleichungsketten vor uns haben, wobei der Wert von m zur Identifizierung einer Kette dient. Die Kette m entsteht, wenn wir $u = m - \frac{1}{2}$ in (2, 1) und $u = m + \frac{1}{2}$ in (2, 2) setzen. Die Determinanten der Ketten m und $-m$ sind dieselben und liefern dasselbe System von Wurzeln. Eine ausführliche Diskussion der Kettendeterminante findet sich in der Schlappschen Arbeit*.

Tabelle 1. $n = 1$.

m	j	k	Ω	a	b
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	1	$-\frac{1}{2}\mu - \frac{2}{5}G$	1	
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1	$-\frac{1}{2}\mu + \frac{2}{5}G$	2	1
	$\frac{1}{2}$	1	$-\mu$	1	
	$\frac{1}{2}$	0	$-\mu - \frac{16}{25}\frac{G^2}{\mu}$	1	-1
$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1	$-\frac{1}{2}\mu + \frac{2}{5}G$	1	2
	$\frac{1}{2}$	1	$-\mu$		1
	$\frac{1}{2}$	0	$-\mu - \frac{16}{25}\frac{G^2}{\mu}$	$-$	1
$-\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	1	$-\frac{1}{2}\mu - \frac{2}{5}G$		1

$$\Omega = \overline{W} - \frac{3}{8}\mu, \quad \mu = \frac{\pi^4 m N^4 e^8}{c^2 h^4}, \quad G = \frac{15}{8}\frac{h^4 a}{\pi^4 m^2 N^2 e^3}, \quad a = \frac{2\pi^2 m N e^2}{h^2}$$

* l. c.

Tabelle 2. $n = 2$.

m	j	k	Ω	a	b
$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	2	$-\frac{1}{3}\mu - \frac{16}{15}G$	1	
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	2	$-\frac{1}{3}\mu + \frac{16}{75}G$	4	1
	$\frac{3}{2}$	2	$-\frac{1}{2}\mu - \frac{56}{75}G$	1	-1
	$\frac{3}{2}$	1	$-\frac{1}{2}\mu - \frac{16}{15}G$	1	
$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	2	$-\frac{1}{3}\mu + \frac{64}{75}G$	0 3	2
	$\frac{3}{2}$	2	$-\frac{1}{2}\mu + \frac{16}{15}G$	2	1
	$\frac{3}{2}$	1	$-\frac{1}{2}\mu + \frac{56}{75}G$	0 1	-1
	$\frac{1}{2}$	1	$-\mu - \frac{1024}{225}\frac{G^2}{\mu}$	1	-1
	$\frac{1}{2}$	0	$-\mu - \frac{272}{45}\frac{G^2}{\mu}$	1 0	0
$-\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	2	$-\frac{1}{3}\mu + \frac{64}{75}G$	2	0 3
	$\frac{3}{2}$	2	$-\frac{1}{2}\mu + \frac{16}{15}G$	1	2
	$\frac{3}{2}$	1	$-\frac{1}{2}\mu + \frac{56}{75}G$	-1	0 1
	$\frac{1}{2}$	1	$-\mu - \frac{1024}{225}\frac{G^2}{\mu}$	-1	1
	$\frac{1}{2}$	0	$-\mu - \frac{272}{45}\frac{G^2}{\mu}$	0	1 0
$-\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	2	$-\frac{1}{3}\mu + \frac{16}{75}G$	1	4
	$\frac{3}{2}$	2	$-\frac{1}{2}\mu - \frac{56}{75}G$	-1	1
	$\frac{3}{2}$	1	$-\frac{1}{2}\mu - \frac{16}{15}G$		1
$-\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	2	$-\frac{1}{3}\mu - \frac{16}{15}G$		1

$$\Omega = \overline{W} - \frac{1}{4}\mu,\ \mu = \frac{8}{27}\cdot\frac{\pi^4 m N^4 e^8}{c^3 h^4},\ G = \frac{135}{32}\cdot\frac{h^4 a}{\pi^4 m^2 N^2 e^3},\ \alpha = \frac{4}{3}\frac{\pi^2 m N e^2}{h^2}.$$

Als Beispiele für die Anwendung der Gleichungen (2, 1) und (2, 2) führen wir die Fälle mit $n = 1$ und $n = 2$ (erster und zweiter Quantenzustand des wasserstoffähnlichen Atoms) aus und betrachten den Grenzfall für $G \ll \mu$ („schwache" Felder). Die Rechnungsergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben, in denen man die Niveaus und die Verhältnisse der a und b findet. Wir führen so, wie Schlapp es getan hat, die Quantenzahlen j und k ein: die Halbquantenzahl j für jedes Niveau ist identisch mit der des entsprechenden Feinstrukturniveaus, das hier durch den Ausdruck μ gegeben ist, während das k des Niveaus die nächste ganze Zahl zu dem betreffenden j-Wert ist, die größere für das höhere Niveau, die kleinere für das tiefere. Die Quantenzahl k hat keine physikalische Bedeutung, wir wollen sie aber doch beibehalten, da es sich als vorteilhaft bei der Zusammenstellung der Tabelle für die Frequenzen und Intensitäten erweist. Die erste Spalte der Tabellen 1 und 2 gibt die Werte von m, j und k; die zweite Ω; die dritte relative Werte der a und b. Die Werte für Ω sind in erster Näherung berechnet, die Verhältnisse der a und b stellen die nullte Näherung dar, was dem ungestörten Problem in jedem Falle entspricht. Die Wurzeln jeder Kette sind serienmäßig von der höchsten zur tiefsten angeordnet. *In beiden Fällen ($n = 1$ und $n = 2$) spalten alle Feinstrukturniveaus, abgesehen von den niedrigsten, in mehrere auf, deren Abstände proportional der ersten Potenz des Feldgradienten a sind; nur für das tiefste Niveau sind die Abstände dem Quadrat des Gradienten proportional.*

4. Wir wollen jetzt die Intensitäten aller Komponenten der Linien berechnen, die durch den Übergang $n = 2 \to n = 1$ gegeben sind. Die Koeffizientenverhältnisse der a und b, wie sie sich aus den algebraischen Gleichungen berechnen, sind in Tabelle 1 und 2 gegeben: aus ihnen lassen sich die Eigenfunktionen f und g für jedes Energieniveau beider Zustände leicht hinschreiben. Die von Darwin† gegebenen Formeln für die Intensität, die dem Übergang zwischen den Energieniveaus zweier verschiedener Zustände n' und n entsprechen, lauten:

$$\frac{\left| \int\int\int \begin{pmatrix} x - iy \\ 2z \\ x + iy \end{pmatrix} (f_{n'} f_n^* + g_{n'} g_n^*)\, dx\, dy\, dz \right|^2}{\int (|f_{n'}|^2 + |g_{n'}|^2)\, dx\, dy\, dz \cdot \int (|f_n|^2 + |g_n|^2)\, dx\, dy\, dz}$$

Die drei Polarisationsarten (eine parallel zur z-Achse und zwei andere in einer auf z senkrechten Ebene) werden durch den Faktor im Zähler

† l. c.

bestimmt. Jede Eigenfunktion ist mit einem besonderen m-Wert verknüpft. Nur für die Übergänge, bei denen m sich um 0 oder ± 1 ändert, verschwinden die Intensitäten nicht und die Polarisierung der entsprechenden Linien ist $\parallel$, $\perp_r$ bzw. $\perp_l$. Da die Energieniveaus für $\pm m$ dieselben sind, fällt eine Linie eines Übergangs $m_{n'} \to m_n$ mit einer Linie $-m_{n'} \to -m_n$ zusammen, wobei beide auch dieselbe Intensität haben. Ihre Polarisation ist entweder $\perp_r$ für die eine und $\perp_l$ für die andere, oder $\parallel$ für beide. Wenn man also längs der Symmetrieachse des Feldes (z-Achse) beobachtet, ist die Linie im ersten Falle unpolarisiert und im zweiten Falle verschwindet sie.

Tabelle 3.

$j' \to j$	$2m'$	k'	$2m$	k	p	q	P	I	ΣI
$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	1	1	1	1	−63	−5	$\parallel$	0	
	1	0	1	1		−5	$\parallel$	300	
	1	1	−1	1		−5	$\perp$	0	
	1	0	−1	1		−5	$\perp$	75	
	1	1	3	1		5	$\perp$	0	
	1	0	3	1		5	$\perp$	225	600
$\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	3	1	1	1	33	−35	$\perp$	0	
	3	2	1	1		−26	$\perp$	460,8	
	3	1	3	1		−25	$\parallel$	0	
	3	2	3	1		−16	$\parallel$	1382,4	
	1	1	1	1		16	$\parallel$	153,6	
	1	1	−1	1		16	$\perp$	614,4	
	1	2	1	1		25	$\parallel$	0	
	1	2	−1	1		25	$\perp$	0	
	1	1	3	1		26	$\perp$	460,8	
	1	2	3	1		35	$\perp$	0	3072
$\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$	5	2	3	1	65	−25	$\perp$	6912	
	3	2	1	1		1	$\perp$	4147,2	
	3	2	3	1		11	$\parallel$	5529,6	
	1	2	1	1		19	$\parallel$	8294,4	
	1	2	−1	1		19	$\perp$	2073,6	
	1	2	3	1		29	$\perp$	691,2	27648
$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1	1	1	1	261	0	$\parallel$	1600	
	1	1	1	0		0	$\parallel$	0	
	1	0	1	1		0	$\parallel$	0	
	1	0	1	0		0	$\parallel$	150	
	1	1	−1	1		0	$\perp$	1600	
	1	1	−1	0		0	$\perp$	0	
	1	0	−1	1		0	$\perp$	0	
	1	0	−1	0		0	$\perp$	150	3500

$j' \to j$		$2m'$	k'	$2m$	k	p	q	P	I	ΣI
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	3	1	1	1	357	− 30	⊥	2400	
		3	1	1	0		− 30	⊥	0	
		3	2	1	1		− 21	⊥	0	
		3	2	1	0		− 21	⊥	5760	
		1	1	1	1		21	∥	0	
		1	1	1	0		21	∥	7680	
		1	1	− 1	1		21	⊥	0	
		1	1	− 1	0		21	⊥	1920	
		1	2	1	1		30	∥	3200	
		1	2	1	0		30	∥	0	
		1	2	− 1	1		30	⊥	800	
		1	2	− 1	0		30	⊥	0	21760
$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	3	2	1	1	389	6	⊥	0	
		3	2	1	0		6	⊥	0	
		1	2	1	1		24	∥	0	
		1	2	1	0		24	∥	0	
		1	2	− 1	1		24	⊥	0	
		1	2	− 1	0		24	⊥	0	0

$$h\,\Delta\nu = \frac{1}{648}\cdot\frac{\pi^4\, m\, N^4 e^8}{c^2 h^4}\,p + \frac{3}{20}\,\frac{h^4 a}{\pi^4 m^2 N^2 e^3}\,q.$$

Die Rechnungsergebnisse für die Intensitäten und Lagen aller Feinstrukturkomponenten für $n = 2 \to n = 1$ (in der alten Bezeichnung von $n = 3$ nach $n = 2$, d. h. für die H_α-Linie des Wasserstoffs) sind in Tabelle 3 gegeben. In der ersten Spalte finden sich die Übergänge der Quantenzahl j, wodurch verschiedene ungestörte Feinstrukturkomponenten entstehen; in der zweiten und dritten folgen die Übergänge der Quantenzahlen m', $k' \to m$, k. Um Brüche zu vermeiden, sind die Quantenzahlen m und m' hier verdoppelt worden. Die vierte Spalte liefert die Zahlen, die mit $\frac{1}{648}\cdot\frac{\pi^4 m N^4 e^8}{c^2 h^5}$ multipliziert den Frequenzabstand $\Delta\nu$ der *Feinstrukturkomponenten* von der *ursprünglichen Linie* $n = 2 \to n = 1$ angeben. In der fünften Spalte erhalten wir die angenäherten Lagen der Komponenten, in die die verschiedenen Feinstrukturkomponenten durch das inhomogene Feld zerlegt werden. Für einen Wert p einer Feinstrukturlinie entsprechen die verschiedenen q-Werte den Linien, in die die Feinstrukturlinie aufgespalten wird. Bei dieser Berechnung haben wir die dem Quadrat des Gradienten a proportionalen Glieder vernachlässigt. Die Linie $j = \frac{1}{2} \to \frac{1}{2}$ bleibt auf diese Weise einfach. Die allgemeine Gleichung für die Lage irgendeiner Komponente lautet

$$h\,\Delta\nu = \frac{1}{648}\cdot\frac{\pi^4 m N^4 e^8}{c^2 h^4}\,p + \frac{3}{20}\,\frac{h^4 a}{\pi^4 m^2 N^2 e^3}\,q.$$

In der siebenten Spalte finden sich die relativen Intensitäten der inhomogenen Starkkomponenten und in der sechsten ihre Polarisationsrichtung. Einige Linien sind teilweise, einige andere vollständig polarisiert. In der achten Spalte folgt die Gesamtintensität aller inhomogenen Starkkomponenten der einzelnen Feinstrukturlinien. Es zeigt sich, daß diese Zahlen durchgängig mit den von Sommerfeld und Unsöld für die sechs Feinstrukturkomponenten gegebenen übereinstimmen. Die Intensität für den Übergang $j = {}^5/_2 \to {}^1/_2$ ist Null; dies wird so lange gelten, als die nullte Näherung für die Verhältnisse der a und b zureicht.

Wir wollen jetzt in Kürze eine Abweichung des vorliegenden Falles von dem Feinstruktur-Starkeffekt in schwachen homogenen Feldern, wie R. Schlapp* ihn gezeigt hat, besprechen. In unserem Falle findet sich keine Symmetrie bezüglich Lage, Intensität und Polarisationsrichtung der Starkeffekt-Komponenten, während im letzteren Falle in allen drei Beziehungen vollständige Symmetrie herrscht. In einem inhomogenen Felde

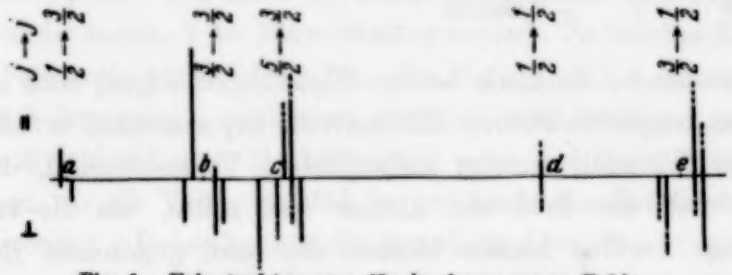


Fig. 1. Feinstruktur von $H\alpha$ im homogenen Felde.

bleibt die Feinstrukturlinie $j = {}^1/_2 \to {}^1/_2$ einfach, während dies im schwachen homogenen Felde für $j = {}^5/_2 \to {}^3/_2$ eintritt.

Fig. 1 zeigt das ungefähre Muster des inhomogenen Starkeffekts der Feinstruktur von H_α; a, b, c, d, e bedeuten die Lagen aller Feinstrukturlinien. Die $\perp$-Komponenten sind nach unten, die $\parallel$-Komponenten nach oben abgetragen. Die Aufspaltungen in der Figur sind durch die erste Potenz des Feldgradienten gegeben. Die Längen der Linien sind ihren Intensitäten ungefähr proportional, nur die, deren Spitzen gestrichelt sind, haben in Wirklichkeit die zehnfache Intensität.

5. Im allgemeinen sind bei den wasserstoffähnlichen Atomen für $G \ll \mu$ die Abstände der inhomogenen Starkkomponenten von den Feinstrukturkomponenten dem Feldgradienten direkt proportional und umgekehrt proportional dem Quadrat der Ordnungszahl. *Für denselben Gradienten werden die Abstände beim Übergang zu den Elementen höherer*

* l. c.

Ordnungszahl kleiner und kleiner. Unter der Annahme, daß a gleich 10^6 ist, haben wir die Abstände der Starkkomponenten für die Feinstrukturkomponenten von H_α berechnet, die $j = {}^5/_2 \to {}^3/_2$ und $j = {}^3/_2 \to {}^1/_2$ entsprechen. Die Ergebnisse sind in Tabellen 4a und 4b zusammengestellt. Die erste Spalte der Tabellen bringt die Zahlen, die mit $\frac{3}{20}\frac{h^3 a}{\pi^4 m^3 e^3}$ multipliziert die Frequenzdifferenz der inhomogenen Starkkomponenten und der entsprechenden Feinstrukturkomponenten liefern; in der zweiten stehen die Abstände in $\Delta\lambda$ in Å angegeben.

Tabelle 4a. $j = {}^5/_2 \to {}^3/_2$.

q	$\Delta\lambda$ in Å
— 25	0,001 75
1	— 0,000 07
11	— 0,000 77
19	— 0,001 33
29	— 0,002 03

Tabelle 4b. $j = {}^3/_2 \to {}^1/_2$.

q	$\Delta\lambda$ in Å
— 30	0,0021
— 21	0,001 47
21	— 0,001 47
30	— 0,0021

Die Abstände, die nach beiden Richtungen liegen, sind zu klein, um mit unseren augenblicklichen Hilfsmitteln experimentell erfaßbar zu sein. Dies entspricht auch unserer anfänglichen Voraussetzung, daß die Aufspaltung durch das Feld viel kleiner sein sollte, als die relativistische Aufspaltung; darüber hinaus bleiben die oben gegebenen Berechnungen auch noch für Gradienten in der Größenordnung 10^6 oder 10^7 gültig. Es scheint somit, als ob der Einfluß der benachbarten ionisierten Atome auf das strahlende Atom in nur einer Verwaschung der Linien besteht.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. N. R. Sen meinen Dank für wertvolle Vorschläge und hilfreiche Kritik ausdrücken.

Calcutta, Department of Applied Mathematics, University College of Science & Technology, 92, Upper Circular Road, 17. Juli 1930.

Ramaneffekt in Monohalogenderivaten des Methans.

Von **Gajendra Nath Ball** in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1930.)

Einleitung. Mit den neuen apparativen Verbesserungen zur Messung ultraroter Absorption haben Bennett und Meyer* die Rotationsschwingungsspektren der gasförmigen Methylhalogenide: CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br und CH_3J gemessen. Sie ordneten die bekannten Banden in sieben Serien, A bis G. Ihrer Ansicht nach gibt es für jede der vier Verbindungen sieben Banden. Was sie gefunden haben, sind sieben Banden für jedes der beiden Halogenide CH_3F und CH_3Cl. Aber nur zwei von den vier Banden der Serie A sind nicht gefunden worden, sie mögen außerhalb ihres Beobachtungsgebiets liegen. Wir hielten es deshalb der Mühe wert, das Ramanspektrum dieser Moleküle zu untersuchen, um die Lage der übrigen Banden feststellen zu können und damit die Serie zu vervollständigen.

Experimentelles. Um klare Spektren der Ramanlinien zu bekommen, muß man auf die Reinheit der Flüssigkeiten achten. Es wurden Kahlbaumsche reine Präparate verwendet. Nur das Methyljodid wurde noch weitergehend durch langsame Destillation gereinigt und staubfrei gemacht.

Da Methylchlorid und Methylbromid sehr tief liegende Siedepunkte haben, haben wir als Versuchsgefäß lieber gleich die Gefäße der Originalfüllung verwendet. Daher konnte die Anordnung von Wood und Bär nicht angewandt werden, weswegen lange Belichtungszeiten notwendig wurden.

Ergebnisse.

Tabelle 1.

1. Methylchlorid.

Erregende Linien		Ramanlinien		Differenz in Wellenzahlen	Bemerkungen
λ	ν	λ	ν		
3650,4	27 388	3749,5	26 663	725	einer Hg-Linie überlagert
		4093,7	24 421	2967	schwach
3663,3	27 290	3762,5	26 570	720	mittel
		4108,5	24 333	2957	einer Hg-Linie überlagert
4046,6	24 705	4168,8	23 981	724	stark
		4282,2	23 346	1359	schwach
		4598,7	21 739	2966	stark
4358,3	22 938	4400,2	22 220	718	„
		4632,2	21 582	1356	sehr schwach
		5004,8	19 975	2963	mittel

Frequenz (1) 722
(2) 1357
(3) 2963

* W. H. Bennett u. Ch. F. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1928.

2. Methylbromid.

Erregende Linien		Ramanlinien		Differenz in Wellenzahlen	Bemerkungen
λ	ν	λ	ν		
3126	31 980	3185,2	31 386	594	stark
3131	31 929	3190,3	31 336	593	„
3650,4	27 388	3731,4	26 792	596	mittel
4046,6	24 705	4146,3	24 109	596	schwach
3650,4	27 388	4091,8	24 432	2956	mittel

Frequenz (1) 595
(2) 2956

3. Methyljodid.

Erregende Linien		Ramanlinien		Differenz in Wellenzahlen	Bemerkungen
λ	ν	λ	ν		
4046,6	24 705	4131,2	24 199	506	stark
		4161,9	23 457	1248	mittel
		4596,0	21 752	2953	schwach
4077,8	24 516	4164,5	24 006	510	sehr schwach
4358,3	22 938	4457,7	22 427	511	stark

Frequenz (1) 509
(2) 1248
(3) 2953

Tabelle 2. Werte für λ in μ.

Substanz	Diese Untersuchung	Kohlrauschs Werte	Ultrarotwerte (Bennett und Meyer)
CH_3Cl	13,85	13,81	13,66
	—	—	9,80
	7,36	—	7,37
	—	—	6,85
	—	3,55	—
	—	3,48	3,47
	3,37	3,37	3,37
	—	3,30	3,28
CH_3Br	16,8	16,95	—
	—	—	10,5
	—	—	7,66
	—	—	6,89
	—	—	3,5
	3,38	3,37	3,36
	—	3,28	3,27
CH_3I	19,6	19,6	—
	—	—	11,3
	8,00	—	7,99
	—	—	6,91
	—	—	3,5
	3,38	3,42	3,37

Eine Heraeussche Quarz-Quecksilberlampe, die mit 50 Volt und 2,5 Amp. betrieben wurde, wurde ganz dicht an das Versuchsgefäß gebracht, das an der der Lampe abgewendeten Seite versilbert war. Die

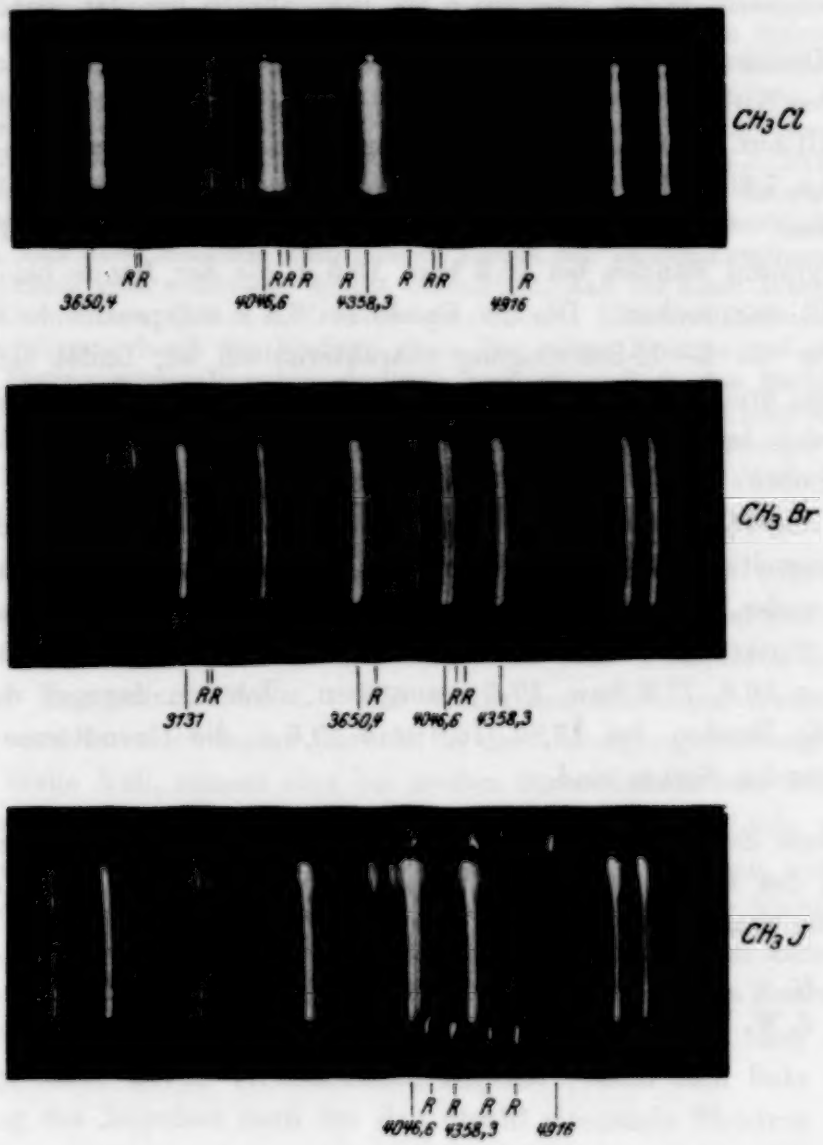


Fig. 1.

erleuchtete Flüssigkeitssäule wurde durch einen Kondensor auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet, dessen Dispersion etwa 94 Å/mm bei $\lambda = 4916$ und 56 Å/mm bei $\lambda = 3650{,}4$ betrug und der sehr lichtstark war. Dabei ist es sehr wichtig, daß die Versuchsröhre dem Spektrographen parallel justiert wird.

Zum Photographieren der Spektren wurden Ilford Golden Isozenith-Platten, H und D 1400 verwendet.

Die Platten wurden auf einem Hilgerschen Kreuzschlitten-Photoausmeßmikrometer, das Ablesung auf ein tausendstel Millimeter gestattet, ausgemessen, wobei Eisenlinien als Bezugslinien benutzt wurden.

Diskussion. Die Ergebnisse dieser Untersuchung stimmen ziemlich gut mit den Kohlrauschschen* überein. Bemerkenswerterweise kommen beim CH_3Cl nur die Ramanlinien zum Vorschein, die den ultraroten Banden bei 13,85 μ, 7,36 und 3,37 μ entsprechen, die sich damit als Grundschwingungen erweisen. Wie Bennett und Meyer erwarteten, haben Methylbromid und Methyljodid Banden bei 16,8 bzw. 19,6 μ, die der Bande bei 13,85 μ des CH_3Cl entsprechen. Die der Bande bei 3,4 μ entsprechende Ramanlinie, die für die C—H-Schwingung charakteristisch ist, findet sich ebenfalls in allen drei untersuchten Verbindungen. Es sei hier darauf hingewiesen, daß sich bei vielen Halogeniden höherer homologer Verbindungen eine verschobene Linie findet, deren Frequenzabstand von der erregenden Linie ungefähr 1440 cm^{-1} beträgt; ich habe keine solche Linie finden können. Andererseits erklärte J. W. Ellis** Absorptionsbanden sekundärer Intensität vieler organischer Halogenverbindungen, die sich im nahen ultraroten Spektrum finden, durch lineare C—Cl-, C—Br- und C—J-Serien, die von 16,8, 17,2 bzw. 17,5 μ ausgehen. Ich bin dagegen der Ansicht, daß die Banden bei 13,85, 16,8 und 19,6 μ die Grundterme der entsprechenden Serien sind.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh für den Vorschlag des Problems und für seine wertvolle Hilfe im Laufe der Untersuchung danken.

---

* K. W. F. Kohlrausch, Die Naturwissensch. **22**, 527, 1930.
** J. W. Ellis, Phys. Rev. **28**, 25, 1926.

Teilabsorption von Röntgenstrahlen.

Von **B. B. Ray** in Calcutta.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1930.)

Läßt man einen monochromatischen Röntgenstrahl durch irgendeine Substanz hindurchgehen, so zeigen sich bei der Analyse der hindurchgehenden Strahlung vermittelst eines Kristalles außer der Primärstrahlung neue modifizierte oder „teilweise absorbierte" Linien, die für das absorbierende Material charakteristisch sind. In der vorliegenden Untersuchung wird Cu K_α-, Ni K_α-, Ni K_{β_1}-W L_{α_1}- und Fe K_{β_1}-Strahlung durch Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff hindurchgeschickt und die teilweise absorbierten Linien werden beobachtet. Der Umstand, daß diese teilweise absorbierten Linien nur in der Durchgangsrichtung der Primärwelle auftreten, deutet darauf hin, daß bei einer Wechselwirkung zwischen einem Quant und einem gebundenen Elektron das erstere bei seinem Durchgang durch das Medium einen Teil seiner Energie und einen äquivalenten Betrag seines Impulses dadurch verliert, daß es das Elektron von seinem Niveau auf ein anderes oder ins Unendliche mit der Elektronengeschwindigkeit Null befördert; dabei soll sich die übrigbleibende Energie mit ihrem neuen Impuls in der ursprünglichen Richtung als veränderte Welle von kleinerer Frequenz fortpflanzen.

Einleitung. Aus den Comptonschen Untersuchungen ist bekannt, daß, wenn ein Strahl harter Röntgenstrahlen an freien Elektronen gestreut wird, die Streustrahlung außer der Primärwelle eine veränderte Linie von kleinerer Frequenz aufweist. Die Wellenlängendifferenz zwischen verschobener und unverschobener Linie ist in der Durchgangsrichtung der einfallenden Welle Null, nimmt aber bei großen Streuwinkeln sehr schnell zu, woraus sich eine Frequenzabhängigkeit der verschobenen Linie vom Streuwinkel ergibt. Um diesen Effekt (Comptoneffekt) zu erklären, nimmt Compton an, daß die Primärstrahlen in Quanten so definierter Richtung fortschreiten, daß sie von einzelnen Elektronen gestreut werden können, und daß sie mit ihrer Energie $h\nu$ einen Impuls $h\nu/c$ besitzen. Das gestreute Quant jedoch, das eine vom Primärstrahl abweichende Richtung einschlägt, trägt einen davon verschiedenen Impuls. Nach dem Satz von der Erhaltung des Impulses muß das den Strahl streuende Elektron mit einem Impuls zurückgestoßen werden, der gleich der Vektordifferenz zwischen den Impulsen von primärem und gestreutem Quant ist. Die Energie des Rückstoßelektrons stammt vom primären Quant und das gestreute Quant bleibt daher mit kleinerer Energie und somit auch kleinerer Frequenz zurück, als die Primärstrahlung sie hatte. Später haben Compton und Jauncey* die Änderung der Quanten betrachtet, die an gebundenen

* A. H. Compton, X-Rays and Electrons, S. 287. Vgl. die Formel.

Elektronen gestreut werden; die theoretische Formel, die man unter der Annahme der Erhaltung von Energie und Impuls ableitet, hat dieselbe Form wie die von Compton selbst für freie Elektronen abgeleitete, nur mit dem Unterschied, daß in diesem Falle die verschobene Linie breiter ist. Neuerdings wurde der Comptoneffekt auf Grund der neuen Wellenmechanik von Gordon, Schrödinger, Klein, Breit, Dirac und Wentzel* erklärt. Dieser letztere Forscher hat auch gezeigt, daß man eine ausgesprochene Comptonlinie nur für den Fall der äußeren Elektronen erwarten kann, deren Energie in der Größenordnung der Ablösungsarbeit für das Wasserstoffatom liegt; fester gebundene Elektronen geben nur eine verwaschene Andeutung, keine ausgesprochene Linie.

Nun hat Raman gezeigt, daß von einem in eine durchsichtige Substanz geschickten monochromatischen Lichtstrahl ein Teil gestreut wird, und daß dies Licht dieselbe Frequenz wie das einfallende Licht hat (unverschobene Streuung). Daneben aber erleidet eine viel kleinere Lichtmenge eine Frequenzänderung, und es hat sich gezeigt, daß der Betrag dieser Änderung von der Frequenz des einfallenden Lichtes und von der Beobachtungsrichtung unabhängig ist, und nur vom streuenden Material abhängt. Die Frequenzen der verschobenen und der erregenden Linien unterscheiden sich um einen Betrag, der gleich den ultraroten Eigenfrequenzen der Moleküle ist.

Obgleich die Streuung eines Quants sowohl durch freie Elektronen (Comptoneffekt) wie durch Moleküle (Ramaneffekt) untersucht worden ist, scheinen nur unzulängliche Versuche gemacht worden zu sein, die Wechselwirkung zwischen Quanten und gebundenen Elektronen in einem Atom zu studieren, und es ist der Zweck dieser Arbeit, die volle Bedeutung der Frage auf Grund der direkten experimentellen Beobachtungen des Verfassers zu diskutieren.

Experimentelle Beobachtungen. Nach der Entdeckung des Ramaneffektes in Molekülen haben verschiedene Forscher versucht, einen solchen Effekt auch in Atomen zu finden. Die Untersuchung der Erscheinung würde in diesem Falle äußerst interessant sein, da es sich um einen reinen Elektroneneffekt handeln würde, hervorgerufen durch eine Veränderung der stationären Lagen der Elektronen. Bergen Davis und seine Mitarbeiter haben über die Entdeckung dieser verschobenen Linien (neben Comptonstrahlung und unverschobener Linie) vermittels einer Ionisierungskammer berichtet, wobei durch Kohlenstoff in eine zur Primärrichtung

* A. Sommerfeld, Wellenmechanik, Kap. II, Teil 7, wo Einzelheiten gegeben werden.

senkrechte Richtung gestreut wurde. Coster*, Ehrenberg**, Kast*** und Du Mond**** haben den Bergen Davisschen Versuch wiederholt, haben aber auf der photographischen Platte keine derartige verschobene Linie entdecken können. Wie man aus der Versuchsanordnung dieser Forscher annehmen sollte, hätten die verschobenen Linien auf der photographischen Platte auch dann erscheinen müssen, wenn sie schwächer gewesen wären, als Bergen Davis und seine Mitarbeiter angegeben haben. Von einigen Seiten hat man gemeint†, daß der von Bergen Davis beobachtete Effekt auf Verunreinigungen in der Streusubstanz zurückzuführen sei††. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß, obgleich der Comptoneffekt für verschiedene Streusubstanzen von einer großen Anzahl Forscher für verschiedene Streuwinkel untersucht worden ist, doch keiner von ihnen irgendeine derartige neue Linie, wie sie Bergen Davis angegeben, hat entdecken können. Die Wellenlängen dieser Linien liegen so, daß sie auf der photographischen Platte zusammen mit den Comptonlinien erscheinen müßten. Vor kurzem habe ich folgendes beobachtet†††: Läßt man einen monochromatischen Röntgenstrahl durch Kohlenstoff hindurchgehen und analysiert die hindurchgelassene Strahlung mit einem Kalkspatkristall, so erleidet ein Teil dieser Strahlung eine Frequenzänderung und erscheint auf der langwelligen Seite der Primärstrahlung. Zuerst ließ ich CuK_α-Strahlung durch Ruß hindurchgehen und analysierte die hindurchgelassene Strahlung mit einem Kalkspatkristall, der sich in einem Siegbahnschen Vakuumspektrographen†††† befand. Die Röntgenröhre wurde mit einem Strom von 8 mA bei einer Spitzenspannung von 28 kV betrieben. Es fand sich, daß außer der ursprünglichen CuK_α-Strahlung und anderen Linien der Wolfram-L-Serie eine neue diffuse breite Linie mit der Wellenlänge 1592 X-E. ($\nu/R = 572$) auf der photographischen Platte zu sehen war. Die neue Linie scheint

* D. Coster, Nature 10. August 1929.

** W. Ehrenberg, ZS. f. Phys. **53**, 234, 1929.

*** W. Kast, ebenda **58**, 519, 1929.

**** J. W. M. Du Mond, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 875, 1928.

† Wie z. B. Coster (l. c.) und Ehrenberg (l. c.).

†† Spätere Versuche von Bergen Davis u. Purks (Phys. Rev. **33**, 1089, 1929) und Mitchell (Phys. Rev. **33**, 871, 1929) sind in einer Notiz in Nature (erscheint demnächst) diskutiert worden.

††† B. B. Ray, Nature, 17. Mai und 7. Juni 1930; eine weitere Notiz erscheint demnächst.

†††† In diesem Zusammenhang möchte ich die Gelegenheit benutzen, Herrn Prof. Siegbahn in Upsala dafür zu danken, daß er uns freundlichst eine Metallröntgenröhre und einen Vakuumspektrographen mit Zubehör geschenkt hat, ohne die diese Arbeit unmöglich gewesen wäre.

auf der kurzwelligen Seite eine mehr oder weniger ausgeprägte scharfe Kante zu haben. Die Wellenlänge dieser Linie wurde mit denen solcher Linien verglichen, deren Vorhandensein in der unter den angegebenen Bedingungen betriebenen Röntgenröhre möglich erschien; sie fiel aber mit keiner zusammen. Die Belichtungsdauer wurde auf verschiedenen Platten von 8 bis 14 Stunden variiert und alle zeigten denselben Effekt. Später wurde Cu K_α-Strahlung durch Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff geschickt; die wiedergegebene Aufnahme zeigt den Effekt für Cu K_α-Strahlung, die durch diese drei Substanzen hindurchgeht.

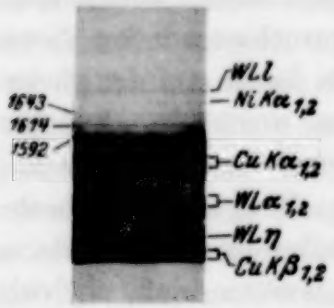


Fig. 1.

Der weiße Strich auf den Cu K_α-Linien rührt daher, daß direkt vor die Platte ein Stück Aluminium gesetzt war, um ihre Schwärzung in diesem Gebiet etwas abzuschwächen.

Längere Belichtungen verbessern die relative Intensität dieser Linien nicht, da die kontinuierliche Streuung dann die ganze Platte schwärzt. Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Einfallende Strahlung	Streuende Substanz	Verschobene Strahlung in $\frac{\nu}{R}$	Abstand von der Primärstrahlung	Ursprung
Cu K_α $\frac{\nu}{R} = 592{,}0$	C $\left(K_\alpha = 20{,}4\,\frac{\nu}{R}\right)$	572,0 (1592 X-E.)	20,0	Cu K_α — C K_α
	N $\left(K_\alpha = 28{,}7\,\frac{\nu}{R}\right)$	564,4 (1614 X-E.)	27,6	Cu K_α — N K_α
	O $\left(K_\alpha = 38{,}7\,\frac{\nu}{R}\right)$	554,7 (1643 X-E.)	37,3	Cu K_α — O K_α
Ni K_α $\frac{\nu}{R} = 550{,}1$	C	530,1 (1719 X-E.)	20,0	Ni K_α — C K_α
	N	521,9 (1746 X-E.)	28,2	Ni K_α — N K_α
Ni K_{β_1} $\frac{\nu}{R} = 608{,}7$	C	587,0 (1552 X-E.)	21,7	Ni K_{β_1} — C K_α
	N	579,0 (1573 X-E.)	29,7	Ni K_{β_1} — N K_α
	O	569,0 (1602 X-E.)	39,7	Ni K_{β_1} — O K_α
Fe K_{β_1} $\frac{\nu}{R} = 519{,}9$	C	499,0 (1825 X-E.)	20,9	Fe K_{β_1} — C K_α
	N	490,0 (1859 X-E.)	29,9	Fe K_{β_1} — N K_α

Die Werte für die K_α-Linien sind von Söderman* übernommen. Diese neuen Linien entstehen durch Teilabsorption der einfallenden Strahlung durch das Atom, wobei ein Teil der einfallenden Energie dazu verbraucht wird, das Elektron von einem Niveau zu einem anderen oder ins Unendliche zu heben und der Rest in der ursprünglichen Richtung als verschobene Welle kleinerer Frequenz weiterläuft.

Fig. 2 stellt einen interessanten Versuch dar.

Hier entstehen die beiden verschobenen Linien 1552 und 1573 X-E., wenn NiK_{β_1} durch Kohlenstoff und Stickstoff hindurchstrahlt. Jedoch ergibt sich bei näherem Zusehen, daß diese beiden Linien Dubletts sind. Durch Zerstäubung schlägt sich auf der Antikathode Wolfram nieder und durch das Elektronenbombardement entstehen Linien der W L-Serie.

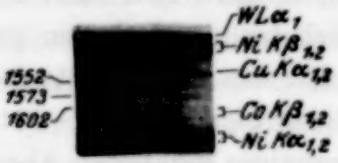


Fig. 2.

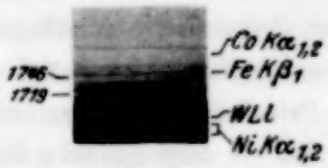


Fig. 3.

Die intensive Linie W L_{α_1} geht durch das absorbierende Material hindurch und läßt teilweise absorbierte Linien entstehen. Die beim Durchgang durch Kohlenstoff verschobene W L_{α_1}-Linie fällt fast mit der Cu K_α-Strahlung zusammen, während die anderen, durch Stickstoff und Sauerstoff verschobenen Linien auf der kurzwelligen Seite von 1552 und 1573 X-E. liegen werden, die also beide als Dublett erscheinen.

Fig. 3 gibt die teilweise absorbierten Linien 1719 und 1746 X-E. wieder, wie sie beim Durchgang von Ni K_α-Strahlung durch Kohlenstoff und Stickstoff entstehen. Dadurch, daß die verschobenen (teilweise absorbierten) Linien so schwach, breit und diffus sind, wird die genaue Ausmessung sehr erschwert und der Fehler kann hier 4 X-E. betragen. Es ergibt sich auf Grund sehr roher Messungen, daß die Breite der Linien (in Volt gemessen) etwa gleich dem Ionisierungspotential des Absorbens ist; daraus würde sich schließen lassen, daß das Elektron aus der K-Schale (durch die teilweise Absorption der einfallenden Strahlung) in die Valenzschale oder irgendein anderes optisches Niveau oder mit der Geschwindigkeit Null ins Unendliche gehoben wird. Nun stellen Cu K_α und Ni K_α Dubletts dar; breite diffuse teilweise absorbierte Linien, die von den Komponenten dieser Dubletts stammen, berühren sich und wir finden daher auf der Platte

* Martin Söderman, ZS. f. Phys. **52**, 795, 1929.

nur eine einzige breite Linie. Und in der Tat sind die von NiK_{β_1}, WL_{α_1} oder FeK_{β_1} hervorgerufenen Linien schärfer als die aus K_α-Strahlung entstandenen. Aus einer Untersuchung der Beobachtungstatsachen lassen sich die folgenden Hinweise entnehmen.

a) Die relative Lage des Absorptionsschirms zu Kristall und photographischer Platte wird bei der Messung des Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen eine wichtige Rolle spielen. Steht der Schirm zwischen Spalt und Kristall, so wird ein Teil der durch das Absorbens hindurchgehenden Strahlung in teilweise absorbierte Strahlung verwandelt werden, die nach Reflexion am Kristall nicht auf die Platte oder den Spalt der Ionisierungskammer fokussiert wird. Befindet sich der Schirm dagegen zwischen Kristall und Platte, so wird die teilweise absorbierte Strahlung nicht nur in derselben Richtung wandern, sondern sich auch dem Bildpunkt der Primärwelle überlagern; der nach beiden Methoden gemessene Absorptionskoeffizient wird daher verschieden sein. Angesichts der gegenüber der Primärlinie geringen Intensität dieser neuen Linien — etwa 1 zu 400 oder 500 — wird die sehr kleine Änderung des wirklichen Absorptionskoeffizienten überhaupt nicht bemerkbar sein, solange man nicht sehr empfindliche Anordnungen benutzt.

b) In ihren neueren Untersuchungen über Röntgenstrahlstreuung (J-Strahlen) benutzen Barkla und seine Mitarbeiter die folgende experimentelle Anordnung zum Intensitätsvergleich von gestreutem (Beobachtung unter rechtem Winkel) zu direkt durchgelassenem Strahl. Zum Empfang der Strahlen werden zwei Ionisierungskammern benutzt und zwischen die streuende Substanz und die Kammern werden absorbierende Substanzen verschiedener Dicke gebracht. Wir möchten vermuten, daß sich durch eine kleine Änderung der Versuchsanordnung das Auftreten der teilweise absorbierten Linien bei diesen Versuchen sehr leicht entdecken ließe. Entfernt man die Absorptionsschirme und analysiert beide Strahlungen durch Kristalle, so wird die (an der Oberfläche) gestreute Strahlung Comptoneffekt zeigen, während der hindurchgelassene Strahl die teilweise absorbierten Linien, entsprechend den von mir beobachteten, aufweisen wird.

Diskussion. Obgleich der Ramaneffekt sich bisher noch nicht völlig streng behandeln ließ, können wir uns doch das folgende Bild von der Ramanstreuung machen. Trifft ein Lichtquant auf ein kompliziertes materielles Gebilde, etwa auf ein Molekül, so kann es unter gewissen Umständen die Schwingungs- und Rotationsenergie des Systems vermehren, von dem wir dann sagen, daß es sich in einem höheren Zustand befinde.

Die zum Übergang des Moleküls in diesen höheren Zustand notwendige Energie stammt offensichtlich von dem einfallenden Quant und der Rest wird nun in alle Richtungen zerstreut (Ramaneffekt). In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß bisher eine entsprechende Ramanlinie in den Fällen mit Sicherheit noch nicht gefunden worden ist, in denen das einfallende Quant wirklich das Elektronen-Energieniveau der Moleküle beeinflußt.

Der Fall liegt dagegen völlig anders, wenn wir nun auf die Wechselwirkung zwischen Quanten und gebundenen Elektronen eingehen. Hier kann das Folgende geschehen:

a) Die Energie der einfallenden Strahlung kann vom Elektron völlig absorbiert werden; von ihr wird ein Teil zur Ablösung des Elektrons vom Atom verbraucht und der Rest verleiht dem Elektron eine gewisse Geschwindigkeit — photoelektrischer Effekt. Während die Geschwindigkeit der Photoelektronen von der Energie der einfallenden Strahlung abhängt, ist die Winkelverteilung dieser Photoelektronen mehr oder weniger mit dem Moment $h\nu/c$ der einfallenden Quanten verknüpft.

b) Ein Teil der Energie kann für den Übergang des Elektrons vom Grundniveau auf ein höheres verwendet werden, während der Rest zur Vermehrung der thermischen Bewegung des Mediums dient. Das Elektron kehrt nun in seinen ursprünglichen Zustand zurück und emittiert dabei die der Substanz charakteristische Strahlung — Fluoreszenz oder Resonanzstrahlung (Stokessches Gesetz).

Bei der Erklärung dieser bekannten Wechselwirkungserscheinungen zwischen Materie und Energie gehen wir von verschiedenen Standpunkten an sie heran, je nachdem wir die speziellen Umstände in Betracht ziehen, die sie verursachen und auch je nach den an ihnen beobachteten charakteristischen Erscheinungen. So achten wir beim Ramaneffekt und den Fluoreszenzspektren auf die Energie des einfallenden Quants, aber nicht auf seinen Impuls, während wir beim Comptoneffekt nicht nur die Energie, sondern auch den Impuls des einfallenden Quants beachten müssen. Um nun den Ursprung der von mir in Röntgenstrahlspektren beobachteten verschobenen oder teilweise absorbierten Linien erklären zu können, scheint die Annahme nötig, daß bei der Wechselwirkung zwischen einem Quant und einem gebundenen Elektron dies letztere durch Absorption eines Teiles der einfallenden Energie und des entsprechenden Impulses auf ein höheres Niveau gehoben wird (oder ins Unendliche mit der Geschwindigkeit Null) und daß die restliche Energie mit ihrem neuen Impuls in der ursprünglichen Richtung als verschobene Welle kleinerer Frequenz weiter-

wandert. Das Elektron wirkt in diesem Falle nur als Empfänger eines Teiles von Energie und Impuls der einfallenden Quanten, ohne in irgendeiner Weise deren Richtung (Impuls) zu beeinflussen. Die Erscheinung scheint daher von der Streuung, wie man sie für gewöhnlich auffaßt, verschieden zu sein.

Nach dieser Auffassung sollten dann auch bei einer Wechselwirkung zwischen einem Lichtquant und dem Valenzelektron eines Atoms oder dem Elektronensystem eines Moleküls die den Ramanlinien bei der Streuung an Molekülen analogen verschobenen oder teilweise absorbierten Linien nur in der Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Welle zu beobachten sein.

Herrn Prof. D. M. Bose gebührt mein Dank für viele fördernde Ratschläge während der Arbeit. Ebenso bin ich Herrn R. C. Majumder zu Dank verpflichtet.

Calcutta, University College of Science, 92, Upper Circular Road.

Beiträge zur Thermodynamik der Gemische.

Von **V. Fischer** in Berlin.

(Eingegangen am 13. Oktover 1930.)

Für schwache Lösungen eines Gases in einer Flüssigkeit wird abgeleitet, daß der osmotische Druck des Gases in der Lösung gleich dem Druck ist, der sich aus der Verdichtung des Gases von seinem ursprünglichen Rauminhalt auf den Rauminhalt der Lösung ergibt, und daß dieser Druck gleich ist dem Absorptionskoeffizienten. An den Sillerschen Versuchswerten für Acetylen—Aceton, Acetylen—Aceton—Wasser, Acetylen—Aceton—Äthylalkohol und Acetylen—Aceton—Methylalkohol wird diese Beziehung bestätigt.

Die Absorption.

1. Wir setzen den Fall voraus, daß die Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit bei einem Druck und einer Temperatur erfolgt, bei denen die Dampfentwicklung der Flüssigkeit vernachlässigbar gering ist und auf das zu lösende Gas die Gesetze für vollkommene Gase anwendbar sind.

Die Zustandsgrößen, die sich auf das Gas 1 beziehen, versehen wir mit dem Index g_1 und die Zustandsgrößen, die sich auf die Flüssigkeit 2 beziehen, mit dem Index f_2.

Der Absorptionskoeffizient x sei definiert durch das Vielfache des von der Volumeneinheit der reinen Flüssigkeit gelösten Gasvolumens, bezogen auf die Versuchstemperatur und den Druck von 760 mm Hg.

Bezeichnen wir die spezifischen Gewichte der reinen Stoffe bei der Versuchstemperatur und dem Druck von 760 mm Hg mit γ_{g_1} und γ_{f_2} und ihre Massen in der Lösung mit m_{g_1} und m_{f_2}, so ist

$$m_{g_1} = x\gamma_{g_1}, \tag{1}$$

$$m_{f_2} = \gamma_{f_2} \tag{2}$$

und die Gewichtskonzentration des Gases in der Lösung

$$z_{g_1} = \frac{x\gamma_{g_1}}{x\gamma_{g_1} + \gamma_{f_2}}, \tag{3}$$

sowie dessen Volumenkonzentration, wenn wir die Molekulargewichte von Gas und Flüssigkeit mit m_1 und m_2 bezeichnen,

$$z_{g_1} = \frac{m_2 x\gamma_{g_1}}{m_2 x\gamma_{g_1} + m_1\gamma_{f_2}}. \tag{4}$$

Der Rauminhalt der Lösung wird dann

$$\overline{V}_f = x\gamma_{g_1} v_{g_1} + \gamma_{f_2} v_{f_2} \tag{5}$$

und deren spezifischer Rauminhalt wird

$$v_f = \frac{\overline{V}_f}{x\gamma_{g_1} + \gamma_{f_2}}. \tag{6}$$

Die Ausdehnung der Volumeneinheit der reinen Flüssigkeit nach erfolgter Lösung des Gases in derselben ist gegeben durch

$$\Delta \overline{V}_f = \overline{V}_f - 1. \tag{7}$$

2. Der Rauminhalt des Gases, das in der Gewichtseinheit der Lösung absorbiert wird, ist vor der Lösung $v_{g_1} x_{g_1}$. Bezeichnen wir den Druck, der sich ergibt, wenn wir dieses Gasvolumen auf das spezifische Volumen v_f der Lösung verdichten, mit p_1, so folgt, wenn die Gesetze für vollkommene Gase gelten,

$$p_1 v_f = p v_{g_1} x_{g_1} = R_1 T x_{g_1}. \tag{8}$$

p_1 muß bei schwachen Gaslösungen ungefähr gleich dem Absorptionskoeffizienten x werden. Beachten wir, daß x durch (1) als eine dimensionslose Verhältniszahl definiert ist, setzen

$$p_1 = xk, \tag{9}$$

$$k = 1 \text{ kg/cm}^2 \tag{10}$$

und führen x in Gleichung (8) ein, so geht sie mit Rücksicht auf (3) und (6) über in

$$\overline{V}_f = 1. \tag{11}$$

Es ist mithin (9) erfüllt, wenn die Ausdehnung $\Delta \overline{V}_f$ der Flüssigkeit nach erfolgter Lösung des Gases vernachlässigbar gering ist.

3. Wird die Lösung durch eine halbdurchlässige Wand derart begrenzt, daß die Flüssigkeit durch diese Wand ungehindert hindurchtreten kann, während sie für das Gas undurchlässig ist, so wird innerhalb der undurchlässigen Wand ein osmotischer Druck p'' auftreten, der von dem gelösten Gas herrührt. Dieser Druck ist gegeben durch

$$A \int_{p'}^{p''} v_{f_2} \, dp = -q_{f_2} \text{*}. \tag{12}$$

Infolge der Lösung des Gases in der Flüssigkeit ist die Änderung des Wärmeinhalts der letzteren gering, so daß wir die Mischungswärme

$$q_{f_2} = 0 \tag{13}$$

* V. Fischer, ZS. f. Phys. 54, 716, Gleichung (7) bis (9).

setzen können. Es wird dann

$$\mathfrak{g}_{f_2} = A R_2 T \ln z_{f_2} . \tag{14}$$

Vernachlässigen wir die Veränderlichkeit des Rauminhalts der reinen Flüssigkeit mit dem Druck und setzen wir

$$p' = 0, \tag{15}$$

so daß p'' den absoluten osmotischen Druck des Gases in der Flüssigkeit bedeutet, so folgt aus (12)

$$p'' v_{f_2} = - R_2 T \ln z_{f_2} . \tag{16}$$

Bei schwachen Gaslösungen ist z_{f_2} und x_{f_2} nahe gleich 1, mithin z_{g_1} und x_{g_1} klein. Ferner wird dann der spezifische Rauminhalt v_{f_2} der reinen Flüssigkeit wenig verschieden sein von dem spezifischen Rauminhalt $\mathfrak{v}_{f_2}$ der Flüssigkeit in der Lösung. Es wird daher

$$\ln z_{f_2} = - z_{g_1} \tag{17}$$

und (16) geht damit über in

$$p'' v_{f_2} = R_2 T z_{g_1} . \tag{18}$$

Aus

$$v_{f_2} = \mathfrak{v}_{f_2} \tag{19}$$

folgt ferner

$$\mathfrak{v}_f = v_{f_2} x_{f_2} + \mathfrak{v}_{g_1} x_{g_1} \tag{20}$$

und da wir $\mathfrak{v}_{g_1} x_{g_1}$ als klein gegen $v_{f_2} x_{f_2}$ vernachlässigen können, wird

$$\mathfrak{v}_f = v_{f_2} x_{f_2} . \tag{21}$$

In

$$z_{g_1} = \frac{m_2 x_{g_1}}{m_2 x_{g_1} + m_1 x_{f_2}} \tag{22}$$

können wir ebenso $m_2 x_{g_1}$ als klein gegen $m_1 x_{f_2}$ vernachlässigen, so daß

$$z_{g_1} = \frac{m_2 x_{g_1}}{m_1 x_{f_2}} = \frac{R_1 x_{g_1}}{R_2 x_{f_2}} \tag{23}$$

wird. Führen wir (21) und (23) in (18) ein, so erhalten wir

$$p'' \mathfrak{v}_f = R_1 T x_{g_1} . \tag{24}$$

Aus dem Vergleich von (24) mit (8) und (9) ergibt sich

$$p'' = p_1 = x. \tag{25}$$

Bei schwachen Gaslösungen ist daher der osmotische Druck des Gases in der Lösung gleich dem Druck, der sich aus der Verdichtung des Gases von seinem ursprünglichen Rauminhalt auf den Rauminhalt der Lösung ergibt, und dieser Druck ist gleich dem Absorptionskoeffizienten.

Acetylen—Aceton.

4. Von Siller* wurden Versuche über die Lösungsfähigkeit des Acetons für Acetylen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken durchgeführt, auf deren Ergebnisse wir die obigen Gleichungen anwenden wollen. Z. B. löst das Aceton bei einer Temperatur von 15° C und einem Druck von 760 mm Hg das 23fache seines Rauminhalts an Acetylen. Somit ist

$$x = 23.$$

Das spezifische Gewicht des Acetons ist bei dieser Temperatur

$$\gamma_c = 0{,}795 \text{ kg/dm}^3,$$

daher ist sein spezifischer Rauminhalt

$$v_c = 1{,}258 \text{ dm}^3/\text{kg},$$

wobei wir die Größen, die sich auf Aceton beziehen, mit dem Index c und die Größen, die sich auf Acetylen beziehen, mit dem Index a versehen.

Das spezifische Gewicht des Acetylens ist bei 15° C und 760 mm Hg

$$\gamma_a = 1{,}1015 \text{ kg/m}^3.$$

Mithin ist hierbei sein spezifischer Rauminhalt

$$v_a = 907{,}854 \text{ dm}^3/\text{kg}.$$

Aus (1) und (2) erhalten wir nun

$$m_a = 23 \cdot 0{,}001101\,5 = 0{,}0253 \text{ kg}.$$
$$m_c = 0{,}795 \text{ kg}.$$

Damit ergeben sich die Gewichtskonzentrationen aus (3) zu

$$x_a = 0{,}031,$$
$$x_c = 0{,}969,$$

und die Volumenkonzentrationen aus (4) mit den Molekulargewichten 26 des Acetylens und 58 des Acetons zu

$$z_a = 0{,}066,$$
$$z_c = 0{,}934.$$

Die Ausdehnung der Lösung drückt Siller in Prozenten des anfänglichen Acetonvolumens aus, und zwar ist sie bei 15° C und 1 Atm. gleich 4,7%. Dann wird

$$\bar{V} = 1{,}047$$

* W. Siller, Versuche über gelöstes Acetylen, Technische Studien, Heft 5, Berlin-Oldenburg 1914.

und nach (6)

$$v = 1{,}276 \text{ dm}^3/\text{kg}.$$

Aus (8) folgt nun für den Druck p_1, wenn wir diesen in kg/cm² und den spezifischen Rauminhalt in cm³/kg ausdrücken,

$$p_1\, 1276 = 3260 \cdot 288 \cdot 0{,}031.$$

Daraus ergibt sich

$$p_1 = 22{,}81 \text{ kg/cm}^2,$$

in guter Übereinstimmung mit dem Absorptionskoeffizienten 23.

Für den osmotischen Druck erhalten wir aus (16)

$$p''\, 1258 = -1462 \cdot 288 \cdot 2{,}3 \lg 0{,}934.$$

Daher wird

$$p'' = 22{,}825 \text{ kg/cm}^2.$$

Es ist also die Bedingung (25) mit großer Annäherung erfüllt.

5. Setzen wir nach (19)

$$v_c = v_c = 1{,}258 \text{ dm}^3/\text{kg},$$

so wird

$$\gamma_c v_c = 1$$

und Gleichung (5) geht unter Beachtung von (7) über in

$$\Delta \bar{V} = x \gamma_a v_a. \tag{26}$$

Daraus folgt

$$v_a = 1{,}858 \text{ dm}^3/\text{kg}.$$

Siller stellte in dem von ihm untersuchten Druckbereich fest, daß sowohl der Ausdehnungskoeffizient als auch der Absorptionskoeffizient bei gleichbleibender Temperatur proportional mit dem Druck wächst. Versehen wir die auf den Druck von 1 Atm. bezogenen Größen mit dem Index 1, so wird daher

$$\Delta \bar{V} = p \Delta \bar{V}_1 \tag{27}$$

und

$$x = p x_1. \tag{28}$$

Führen wir (27) und (28) in (26) ein, so folgt

$$\Delta \bar{V}_1 = x_1 \gamma_a v_a, \tag{29}$$

d. h. v_a ist unabhängig vom Druck und nur eine Funktion der Temperatur. Bezogen auf die Lösung verhält sich daher der spezifische Rauminhalt des Gases ebenso wie derjenige der Flüssigkeit.

6. Bezeichnen wir schließlich den spezifischen Rauminhalt von Gas und Flüssigkeit vor erfolgter Lösung mit v, so ist

$$v = v_a x_a + v_c x_c. \tag{30}$$

Daraus ergibt sich mit den obigen Werten für $T = 288^0$ K und $p = 1$ Atm.

$$v = 29{,}362 \text{ dm}^3/\text{kg}.$$

Es wird daher

$$v - \mathfrak{v} = 29{,}362 - 1{,}276 = 28{,}086,$$

$$v_a - \overline{\mathfrak{v}_a} = 907{,}854 - 1{,}858 = 905{,}996,$$

$$v_c - \mathfrak{v}_c = 1{,}258 - 1{,}258 = 0.$$

In Tabelle 1 sind die Werte der spezifischen Rauminhalte und Konzentrationen für verschiedene Temperaturen bei dem Druck von 1 Atm. mit den aus den Sillerschen Versuchsergebnissen folgenden Werten von $\mathfrak{v}$, $\Delta \overline{V}$ und x eingetragen. Wir sehen daraus, daß die Werte von p_1 und p'' um so besser untereinander und mit x übereinstimmen, je höher die Temperatur ist, je mehr sich also das Acetylen dem Zustand der vollkommenen Gase nähert.

Tabelle 1.

T	$\mathfrak{v}$	$\mathfrak{v}_a$	v	v_a	v_c	x_a	z_a	$\Delta \overline{V}$	x	p_1	p''
253	1,233	1,575	60,2345	788,265	1,205	0,075	0,153	0,106	53	50,17	50,90
263	1,2452	1,639	49,914	819,672	1,216	0,0595	0,124	0,086	43	41,06	41,71
273	1,256	1,701	40,293	850,340	1,2345	0,046	0,0965	0,066	33	32,59	32,77
288	1,276	1,858	29,362	907,854	1,258	0,031	0,066	0,047	23	22,81	22,825
303	1,304	1,947	21,0835	943,841	1,290	0,0214	0,047	0,033	16	16,21	16,515
313	1,320	1,951	17,871	975,610	1,3085	0,017	0,0365	0,026	13	13,14	12,99

Tabelle 2.

p	$\mathfrak{v}$	v	x_a	z_a	$\Delta \overline{V}$	x	p_1	p''
1	1,276	29,362	0,031	0,066	0,047	23	22,81	22,825
2	1,294	28,418	0,060	0,124	0,094	46	43,53	44,26
3	1,310	27,476	0,087	0,175	0,141	69	62,35	64,32
4	1,3255	26,763	0,113	0,221	0,188	92	80,04	83,525
5	1,340	25,961	0,137	0,262	0,235	115	95,99	101,615
6	1,354	25,266	0,160	0,299	0,282	138	110,945	118,55

In Tabelle 2 sind dieselben Werte für verschiedene Drucke bei der Temperatur von 15° C eingetragen, doch sind v_c und $\mathfrak{v}_a$ fortgelassen, die sich mit dem Druck nicht ändern und ebenso v_a, das proportional mit dem Druck abnimmt. Wir sehen, daß die Übereinstimmung zwischen p_1 und p'' untereinander und mit x um so geringer wird, je höher der Druck

ist, je mehr sich also das Acetylen vom Zustand der vollkommenen Gase entfernt.

7. Aus den Tabellen 1 und 2 ergibt sich ferner, daß das Verhältnis zwischen Absorptionskoeffizient und Ausdehnungskoeffizient sich mit der Temperatur und dem Druck nicht ändert, also eine unveränderliche Größe ist, die aus den beiden Tabellen zu

$$\frac{x}{\Delta \bar{V}} = 500 \tag{31}$$

folgt.

Da γ_a das spezifische Gewicht des Acetylens beim Druck von 760 mm Hg bedeutet, mithin

$$\gamma_a = \frac{1}{v_{a_1}}$$

ist, folgt aus (26) auch

$$\frac{v_{a_1}}{v_a} = 500. \tag{32}$$

Es ergibt sich daraus weiter, daß das Verhältnis v_a/v_a unabhängig von der Temperatur und umgekehrt proportional dem Druck ist. Wir können daher schreiben, wenn wir unter p eine Unveränderliche verstehen,

$$p v_a = \mathfrak{p} v_a = R_a T. \tag{33}$$

Nach (32) wird

$$\mathfrak{p} = 1{,}033 \cdot 500 = 516{,}5,$$

damit erhalten wir aus (33)

$$v_a = 6{,}3\, T. \tag{34}$$

Ist z. B. bei 40° C der Ausdehnungskoeffizient des Acetylens gleich 0,1, so wird nach (31) der Absorptionskoeffizient

$$x = 50$$

und nach (28) der Druck

$$p = 50 : 16 = 3{,}125 \text{ Atm.}$$

Acetylen—Aceton—Wasser.

8. Von Siller wurde auch die Lösung von Acetylen in Gemischen von Aceton und Wasser bei einer Temperatur von 15° C und einem Druck von 760 mm Hg untersucht.

Auf Flüssigkeitsgemische erweitert, erhalten wir folgende Gleichungen, wenn wir die auf Wasser bezogenen Größen mit dem Index w versehen

und die Gewichtskonzentrationen im gasfreien Aceton—Wassergemisch mit x_c' und x_w' bezeichnen:

$$m_a = x\gamma_a \tag{35}$$

$$m_c = x_c'\gamma_c \tag{36}$$

$$m_w = x_w'\gamma_w. \tag{37}$$

Daraus ergibt sich die Gewichtskonzentration des Acetylens in der Lösung zu

$$x_a = \frac{x\gamma_a}{x\gamma_a + x_c'\gamma_c + x_w'\gamma_w} \tag{38}$$

und die Volumenkonzentration zu

$$z_a = \frac{R_a x\gamma_a}{R_a x\gamma_a + R_c x_c'\gamma_c + R_w x_w'\gamma_w}, \tag{39}$$

der Rauminhalt der Lösung ist

$$\overline{V} = x\gamma_a \mathfrak{v}_a + x_c'\gamma_c \mathfrak{v}_c + x_w'\gamma_w \mathfrak{v}_w \tag{40}$$

und ihr spezifischer Rauminhalt

$$\mathfrak{v} = \frac{\overline{V}}{x\gamma_a + x_c'\gamma_c + x_w'\gamma_w}. \tag{41}$$

Beachten wir wieder, daß sich der spezifische Rauminhalt des Acetons und Wassers in der Lösung wenig ändert, so daß wir

$$\mathfrak{v}_c = v_c \text{ und } \mathfrak{v}_w = v_w$$

setzen können, und daß

$$\gamma_c v_c = \gamma_w v_w = 1,$$

sowie

$$x_c' + x_w' = 1$$

ist, so geht (40) über in

$$\overline{V} - 1 = \Delta\overline{V} = x\gamma_a \mathfrak{v}_a \tag{42}$$

in Übereinstimmung mit (26).

9. Denken wir uns die Lösung wieder durch eine halbdurchlässige Wand begrenzt, die das Flüssigkeitsgemisch ungehindert hindurchtreten läßt, während sie für das gelöste Acetylen undurchlässig ist, so erhalten wir für den osmotischen Druck

$$p'' \frac{m_c v_c + m_w v_w}{m_c + m_w} = -\frac{m_c R_c + m_w R_w}{m_c + m_w} T \cdot 2.3 \lg (z_c + z_w), \tag{43}$$

da

$$z_a + z_c + z_w = 1$$

und nach (36) und (37)

$$m_c v_c + m_w v_w = 1$$

ist, so folgt aus (43)

$$p'' = -(m_c R_c + m_w R_w)\, T \cdot 2{,}3 \cdot \lg (1 - z_a). \tag{44}$$

Unter den gleichen Voraussetzungen wie dies für (24) geschehen ist, können wir aus (43) den Ausdruck

$$p'' \mathfrak{v} = R_a T x_a \tag{45}$$

ableiten, womit wieder die Bedingung (25) für schwache Gaslösungen erfüllt ist.

Z. B. ist für

$$x_c' = x_w' = 0{,}5$$

der Sillersche Versuchswert des Absorptionskoeffizienten

$$x = 4{,}4.$$

Ferner ist

$$\gamma_w = 1 \text{ kg/dm}^3.$$

Damit folgt aus (35) bis (37)

$$m_a = 4{,}4 \cdot 0{,}0011015 = 0{,}00485 \text{ kg},$$

$$m_c = 0{,}5 \cdot 0{,}795 = 0{,}3975 \text{ kg},$$

$$m_w = 0{,}5 \cdot 1 = 0{,}5 \text{ kg}.$$

Mit diesen Werten ergibt sich aus (38)

$$x_a = 0{,}0054$$

und aus (39)

$$z_a = 0{,}00535.$$

Der Sillersche Versuchswert für den Ausdehnungskoeffizienten ist

$$\Delta \overline{V} = 0{,}012,$$

damit erhalten wir aus (41)

$$\mathfrak{v} = 1{,}122 \text{ dm}^3/\text{kg}$$

und aus (42)

$$\mathfrak{v}_a = 2{,}476 \text{ dm}^3/\text{kg}.$$

Obige Werte in (8) eingesetzt, ergibt

$$p_1 = 4{,}477 \text{ kg/cm}^2$$

in guter Übereinstimmung mit dem Absorptionskoeffizienten 4,4.

Für den osmotischen Druck folgt aus (44)

$$p'' = 4{,}53 \text{ kg/cm}^2.$$

Die Bedingung (25) ist also mit großer Annäherung erfüllt.

In Tabelle 3 sind für verschiedene Zusammensetzungen des Aceton—Wassergemisches bei der Temperatur von 15° C und dem Druck von

Tabelle 3.

x_c'	v	v_a	v	x_a	z_a	$\Delta \bar{V}$	x	p_1	p''
1	1,276	1,858	29,362	0,031	0,066	0,047	23	22,81	22,825
0,9	1,234	1,589	20,266	0,021	0,0365	0,028	16	15,98	16,08
0,7	1,175	1,882	10,597	0,0104	0,0130	0,017	8,2	8,31	8,38
0,5	1,122	2,476	5,456	0,0054	0,00535	0,012	4,4	4,48	4,53
0,3	1,072	2,905	3,695	0,0029	0,00245	0,008	2,5	2,54	2,57
0,1	1,0255	3,242	2,381	0,00155	0,00112	0,005	1,4	1,40	1,41
0	1,002	1,513	2,197	0,00132	0,00091	0,002	1,2	1,24	1,24

760 mm Hg die sich aus den obigen Gleichungen ergebenden Werte der spezifischen Rauminhalte und Konzentrationen und von p_1 und p'' eingetragen, sowie die Sillerschen Versuchswerte der Ausdehnungs- und Absorptionskoeffizienten. Der Vergleich von x mit p_1 und p'' zeigt die gute Übereinstimmung mit der Beziehung (25). Eine Unveränderlichkeit des Verhältnisses $x/\Delta \bar{V}$ wie bei der Acetylen—Acetonlösung besteht hier nicht.

Acetylen—Aceton—Äthylalkohol und Acetylen—Aceton—Methylalkohol.

10. Von Siller wurde ferner die Lösung von Acetylen in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol sowie von Aceton und Methylalkohol bei einer Temperatur von 15° C und einem Druck von 760 mm Hg untersucht.

Tabelle 4.

x_c'	v	v_a	v	x_a	z_a	$\Delta \bar{V}$	x	p_1	p''
1	1,276	1,858	29,362	0,031	0,066	0,047	23	22,81	22,825
0,9	1,278	2,099	22,473	0,0234	0,0495	0,040	17,3	17,19	17,415
0,7	1,2735	2,123	16,580	0,0169	0,03435	0,029	12,4	12,46	12,60
0,5	1,2705	2,095	14,133	0,0142	0,0277	0,024	10,4	10,49	10,59
0,3	1,269	1,932	12,9545	0,0129	0,0240	0,020	9,4	9,54	9,60
0,1	1,268	1,993	11,459	0,01125	0,0201	0,018	8,2	8,33	8,63
0	1,268	2,017	10,752	0,0105	0,0184	0,017	7,65	7,77	7,81

Tabelle 5.

x_c'	v	v_a	v	x_a	z_a	$\Delta \bar{V}$	x	p_1	p''
1	1,276	1,858	29,362	0,031	0,066	0,047	23	22,81	22,825
0,9	1,274	1,842	26,524	0,028	0,056	0,042	20,7	20,56	20,775
0,7	1,267	1,729	21,854	0,0227	0,040	0,032	16,8	16,82	17,00
0,5	1,263	1,686	18,444	0,0190	0,02345	0,026	14	14,12	14,05
0,3	1,263	1,816	16,032	0,0163	0,0230	0,024	12	12,12	12,27
0,1	1,259	1,681	14,571	0,0147	0,0189	0,020	10,8	10,96	11,08
0	1,2595	1,770	13,582	0,0136	0,0167	0,0195	10	10,14	10,245

Wir können hier wieder die Gleichungen des vorigen Abschnitts anwenden. Dabei gilt für Äthylalkohol

$$\gamma_e = 0{,}7936 \text{ kg/dm}^3.$$

Sein Molekulargewicht ist 46, woraus die Gaskonstante

$$R_e = 18{,}42$$

folgt. Für Methylalkohol ist

$$\gamma_m = 0{,}7984 \text{ kg/dm}^3.$$

Sein Molekulargewicht ist 32, so daß

$$R_m = 26{,}5$$

wird.

Die Tabellen 4 für Äthylalkohol und 5 für Methylalkohol zeigen wieder die gute Übereinstimmung mit der Bedingung (25). Das Verhältnis $x/\Delta\overline{V}$ ändert sich mit der Zusammensetzung des Aceton—Alkoholgemisches in beiden Fällen wenig. Bei Äthylalkohol ergibt sich als Mittelwert

$$\frac{x}{\Delta\overline{V}} = 450$$

und bei Methylalkohol

$$\frac{x}{\Delta\overline{V}} = 514.$$

Nach (42) ändert sich dann auch der Wert von $\mathfrak{v}_a$ mit der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches nur wenig, was auch aus den Tabellen 4 und 5 ersichtlich ist.

Einige Folgerungen aus den neuesten Ansichten von E. C. Stoner und von E. A. Milne über das Innere der Sterne.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 19. Oktober 1930.)

Aus den neuesten Untersuchungen von E. C. Stoner und von E. A. Milne folgt, daß die Dichte im Innern der Sterne unvergleichlich größer sein muß als es bis jetzt angenommen worden ist. Im vorliegenden Artikel werden hieraus einige interessante Folgerungen gezogen.

In seiner ursprünglichen Untersuchung über die Grenzdichte der weißen Zwergsterne hatte E. C. Stoner die Veränderlichkeit der Elektronenmasse vernachlässigt*. Er war zu dem Schluß gekommen, daß die maximale Dichte des Himmelskörpers proportional dem Quadrat seiner Masse sein müsse. Darauf habe ich gezeigt, daß dies Gesetz nur für kleine Himmelskörper gelten kann. Bei größeren hingegen muß die Veränderlichkeit der Elektronenmasse in Betracht gezogen werden, und dann ergibt sich, daß die maximale Dichte viel schneller zunimmt als das Quadrat der Masse. Erreicht die Masse den Wert $1{,}37 \cdot 10^{33}$ g, so kann die Dichte beliebig groß werden**. In seinem neuen Artikel gibt mir Stoner im Prinzip recht, findet aber, daß meine Berechnung nicht ganz einwandfrei ist. Durch eine korrektere Berechnung erhält er $2{,}19 \cdot 10^{33}$ g für die minimale Masse eines Sternes, dessen Dichte theoretisch keine obere Grenze hat***. Ist also die Masse eines Sternes größer als $2{,}19 \cdot 10^{33}$ g, so kann er sich so lange verdichten, bis irgendwelche andere Ursachen auftreten, die das weitere Wachsen der Dichte verhindern.

Die Annahme einer enormen Dichte im Innern der Sterne steht im Einklang mit den neuesten Untersuchungen von E. A. Milne. Er betrachtet die zentralen Teile eines Sternes als „a yolk in an egg", und glaubt, daß nur durch das Versagen der klassischen Gasgesetze die Dichte und die Temperatur verhindert werde, unendlich groß zu werden. „For example, it seems probable ... that the central temperature exceeds 10^{11} degrees ... and the density may run up to the maximum density of which ionized

---

* Edmund C. Stoner, Phil. Mag. (7) **7**, 63—70, 1929.
** W. Anderson, ZS. f. Phys. **56**, 854, 1929.
*** E. C. Stoner, Phil. Mag. (7) **9**, 951, 1930.

matter is capable"*. Die Temperatur und die Dichte des „nucleus" eines Sterns ist nach Milnes Meinung groß genug, damit sich Materie in strahlende Energie verwandeln könnte. Somit sei im „nucleus" die Energiequelle der Sterne zu suchen. Daraus folgt, daß Milne die „Kontraktionsenergie" für ungenügend hält. In einem etwas früheren Artikel hat er dies auch klar ausgesprochen: „It is known from various lines of evidence — astronomical, geological, and biological — that gravitational attraction is insufficient" ...**.

Eine solche Ansicht war durchaus berechtigt, solange man extrem große Dichten im Innern der Sterne nicht für möglich hielt. Sollte aber im Innern der Sterne sich ein „nucleus" von enormer Dichte befinden, so ist die oben erwähnte Ansicht gar nicht so selbstverständlich. Nach G. I. Pokrowski soll die maximale mögliche Dichte der Materie $4 \cdot 10^{13 \pm 1}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ betragen***; wir wollen sie genau gleich $4 \cdot 10^{13}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ setzen. Weiter nehmen wir an, daß der größte Teil der Sonnenmasse (die wir gleich $2 \cdot 10^{33}\,\mathrm{g}$ setzen) in einem „nucleus" von der Dichte $2 \cdot 10^{13}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ konzentriert ist. Somit hat die Dichte des „nucleus" ihren Grenzwert noch nicht erreicht.

Wenn sich eine unendlich zerstreute Masse M zu einer homogenen Kugel von der Dichte ϱ und dem Radius r zusammenballt, so ist die dabei freiwerdende Kontraktionsenergie gleich

$$E = \frac{3}{5} G \frac{M^2}{r} = \frac{3}{5} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} G\, M^{5/3}\, \varrho^{1/3}\ \mathrm{Erg}, \tag{1}$$

wo die Gravitationskonstante $G = 6{,}66 \cdot 10^{-8}$ gesetzt werden kann. Bei der Verdichtung der Sonnenmasse $M = 2 \cdot 10^{33}\,\mathrm{g}$ bis zu der Dichte $\varrho = 2 \cdot 10^{13}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ ist nach (1) die freiwerdende Kontraktionsenergie gleich $5{,}55 \cdot 10^{52}$ Erg. Geht die Verdichtung bis zur äußersten Grenze, d. h. bis $\varrho = 4 \cdot 10^{13}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$, so ist die freiwerdende Energie gleich $6{,}99 \cdot 10^{52}$ Erg. Somit hat die Sonne bis jetzt $5{,}55 \cdot 10^{52}$ Erg erzeugt und wird bis zu ihrem Erlöschen noch $6{,}99 \cdot 10^{52} - 5{,}55 \cdot 10^{52} = 1{,}44 \cdot 10^{52}$ Erg erzeugen. Weiter wollen wir annehmen, daß von der erzeugten Kontraktionsenergie die eine Hälfte ausgestrahlt wird und die andere im Sonnenkörper verbleibt. Die Sonne strahlt jährlich $1{,}2 \cdot 10^{41}$ Erg aus, also beträgt die gesamte von der Sonne erzeugte Energie $2{,}4 \cdot 10^{41}$ Erg pro Jahr. Weiter wollen wir

* E. A. Milne, Nature **126**, 238, 1930; vgl. auch The Observatory **53**, 239, 1930. Es sei hier noch erwähnt, daß auch Kerr Grant extreme Dichten im Innern der Sterne annimmt (Nature **118**, 373, 1926).

** E. A. Milne, Monthly Not. **90**, 19, 1929.

*** G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **49**, 588, 1928.

annehmen, daß die durchschnittliche Energieerzeugung der Sonne während ihrer ganzen Vergangenheit doppelt so groß war als heutzutage, d. h. $4{,}8 \cdot 10^{41}$ Erg pro Jahr betrug. Für die ganze Zukunft der Sonne hingegen wollen wir die durchschnittliche Energieerzeugung halb so groß annehmen als heutzutage, d. h. gleich $1{,}2 \cdot 10^{41}$ Erg pro Jahr setzen. Aus diesen Zahlen folgt, daß die Vergangenheit der Sonne $5{,}55 \cdot 10^{52}/4{,}8 \cdot 10^{41} = 1{,}16 \cdot 10^{11}$ Jahre gedauert hat und die Zukunft $1{,}44 \cdot 10^{52}/1{,}2 \cdot 10^{41} = 1{,}20 \cdot 10^{11}$ Jahre dauern wird. Somit beträgt die ganze „Lebenszeit" der Sonne $2{,}36 \cdot 10^{11}$ Jahre. Solche Zeitperioden dürften doch allen Anforderungen der Geologie und der Biologie vollkommen genügen!*.

Milne glaubt, daß nur durch das Versagen der Gasgesetze die Dichte verhindert wird, unendlich groß zu werden. Ich will nun zeigen, daß, selbst wenn die Gasgesetze unbegrenzt gelten sollten, die Dichte des „nucleus" trotzdem endlich bleiben muß.

Bei restloser Verwandlung eines Sterns von der Masse M in Energie entsteht bekanntlich Mc^2 Erg. Es dürfte doch wohl klar sein, daß die Kontraktionsenergie E kleiner als Mc^2 sein muß. Wir haben also die selbstverständliche Relation

$$E < Mc^2. \tag{2}$$

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$r > \frac{3}{5} G \frac{M}{c^2}, \tag{3}$$

und

$$\varrho < \frac{125\, c^6}{36\, \pi G^3 M^2}. \tag{4}$$

Im Falle der Sonne ($M = 2 \cdot 10^{33}$ g) muß nach (4) die Dichte des „nucleus" immer kleiner als $6{,}8 \cdot 10^{17}\, \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ bleiben, ganz unabhängig davon, ob die Gasgesetze gelten oder nicht. Freilich bleibt dabei die Frage offen, durch welchen „Mechanismus" das weitere Steigen der Dichte verhindert wird.

Wir wollen noch versuchen, die Formeln (3) und (4) auf das ganze Universum anzuwenden. Nach Eddington befinden sich im ganzen Universum $1{,}4 \cdot 10^{79}$ Protonen, was eine Masse von $2{,}3 \cdot 10^{55}$ g darstellt**. Aus (4) und (3) folgt, daß die *durchschnittliche* Dichte des Universums kleiner sein muß als $5{,}2 \cdot 10^{-27}\, \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ und der Radius größer als 1,02

---

* Vgl. auch W. Anderson, ZS. f. Phys. **55**, 386, 1929.

** A. S. Eddington, Month. Not. **90**, 678, 1930.

10^{27} cm, was etwa $1{,}1 \cdot 10^{9}$ Lichtjahre ausmacht. Überraschenderweise entspricht dies sehr nahe der von Eddington angenommenen Zahl von $1{,}2 \cdot 10^{9}$ Lichtjahren für den „Radius des Universums"*. Deshalb ist es für die Materie und die Energie des Universums unmöglich, sich zu einer beträchtlich größeren *durchschnittlichen* Dichte zu kondensieren als sie bereits besitzt. Sollten sich trotzdem die $2{,}3 \cdot 10^{55}$ g des Universums zu einer homogenen Kugel von der Dichte z. B. des Wassers, d. h. von $\varrho = 1\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$, zusammenballen, so müßte die dabei freiwerdende Kontraktionsenergie $1{,}20 \cdot 10^{85}$ Erg betragen, was schwer verständlich wäre, da ja selbst bei restloser Verwandlung der erwähnten $2{,}3 \cdot 10^{55}$ g in Energie nur $2{,}3 \cdot 10^{55} \cdot 9 \cdot 10^{20} = 2{,}07 \cdot 10^{76}$ Erg entstehen könnten.

Nach der Ansicht von G. I. Pokrowski kann keine Energie einen Stern verlassen, wenn das an seiner Oberfläche (absolut genommene) Gravitationspotential den Wert c^2 erreicht, weil dann zur Entfernung der Masse $h\nu/c^2$ eine Arbeitsleistung von $h\nu\, c^2/c^2 = h\nu$ notwendig wäre**. Mit anderen Worten: bei der Entfernung des Lichtquants müßte von ihm eine Arbeit geleistet werden, welche die ganze Energie dieses Lichtquants aufzehrt***. Wenn nun der Radius unseres „Universums" $1{,}2 \cdot 10^{9}$ Lichtjahre $= 1{,}14 \cdot 10^{27}$ cm beträgt und die Gesamtmasse $2{,}3 \cdot 10^{55}$ g, so ist das (absolut genommene) Gravitationspotential an der Peripherie unseres „Universums" gleich

$$\frac{GM}{r} = \frac{6{,}66 \cdot 10^{-8} \cdot 2{,}3 \cdot 10^{55}}{1{,}14 \cdot 10^{27}} = 1{,}34 \cdot 10^{21};$$

es ist also etwas größer als $c^2 = 9 \cdot 10^{20}$. Somit kann nach Pokrowski keine Energie unser begrenztes „Universum" verlassen: eine Energiezerstreuung im unendlichen äußeren Raume (wenn es einen solchen gibt) wäre also unmöglich.

Auf Grund alles Gesagten ist klar, daß die Materie und Energie unseres begrenzten „Universums" sich weder zerstreuen, noch zu einer merklich größeren *durchschnittlichen* Dichte kondensieren kann als sie bereits hat.

Bei kleineren Sternen kann die maximale Dichte nach der vereinfachten Formel von Stoner:

$$\varrho = 9{,}96 \cdot 10^{-61} M^2 \qquad (5)$$

---

* A. S. Eddington, Month. Not. **90**, 678, 1930.

** G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **49**, 589, 1928.

*** Vgl. noch W. Anderson, ZS. f. Phys. **55**, 386, 1929; G. I. Pokrowski, ebenda **58**, 700, 1929.

berechnet werden*. Führt man diesen Wert von ϱ in (1) ein, so ergibt sich für die Kontraktionsenergie

$$E = \frac{3}{5}(1{,}828\,\pi)^{1/3} \cdot 10^{-20} G M^{7/3}. \tag{6}$$

Somit ist die vom Stern erzeugte Energiemenge proportional $M^{7/3}$. Schreibt man allen Sternen eine gleiche „Lebensdauer" zu und nimmt an, daß die Hauptenergiequelle in der Kontraktion zu suchen sei, so muß die durchschnittliche bolometrische Helligkeit der Sterne ebenfalls proportional $M^{7/3}$ sein. Sollten aber kleinere Sterne eine relativ geringere „Lebensdauer" haben, so wird der Exponent von M kleiner sein als $^7/_3$.

Bei großen Sternen sind die Verhältnisse weniger übersichtlich.

* W. Anderson, ZS. f. Phys. **56**, 852, 1929.

Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Ausdehnung und Intensität von Debyelinien und -ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparatdimensionen“.*

Von **W. Busse** in Eindhoven.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Oktober 1930.)

Auf S. 242 meiner zitierten Arbeit war ich zu dem Ergebnis gelangt, daß die optimalen Abmessungen von Präparat- und Fokuslänge für jeden Abbeugungswinkel wesentlich andere sind. Als einheitliche und praktisch günstige Dimensionierung hatte ich diejenigen Abmessungen hingestellt, die einen in der Äquatorebene und senkrecht dazu gleich breiten Debyering erzeugen. Für die Praxis des normalen, mit Linien arbeitenden Debyeverfahrens läßt sich nun noch eine andere, günstigere Wahl von Fokus- und Präparatabmessungen treffen. Wir betrachten den allgemeinen Fall für die Intensität $J = f(\varrho, f, l, p)$ ein Maximum zu suchen, wenn die Nebenbedingung

$$b = \frac{2\varrho w}{a} + \frac{fr}{a} + \Delta b \tag{1}$$

besteht, d. h. eine bestimmte Linienschärfe verlangt wird. Δb bedeutet hier wieder die von Fokus- und Präparatlänge verursachte Linienverbreiterung. Außer dieser Nebenbedingung bedarf es noch zwei weiterer Nebenbedingungen, um für J ein eindeutiges Maximum angeben zu können. Eine zweite Nebenbedingung ist leicht zu finden. Der Anteil der Linienbreite, der durch Fokus- und Präparatbreite allein erzeugt wird, hat nach S. 238, Gleichung (18) stets sein Intensitätsmaximum, wenn $\varrho = a(b - \Delta b)/4w$ und entsprechend (1) $f = a(b - \Delta b)/2r$ ist. Setzt man diese Werte in Gleichung (14), S. 237 ein, so ergibt sich nunmehr

$$J = \text{const}\, l, p\, (b - \Delta b)^2, \tag{2}$$

d. h. J ist jetzt nur noch eine Funktion der beiden Variablen l und p, zwischen denen noch eine Beziehung anzugeben ist. Eine solche Beziehung besteht, sobald Δb als gegeben betrachtet wird. Man erhält dann für l und p die auf

* W. Busse, ZS. f. Phys. **63**, 227–244, 1930.

S. 242 angegebenen Ausdrücke. Die Größen l und p vermögen die Intensität nur so lange zu vergrößern, als die von ihnen vermehrfachte Linienverbreiterung Δb nicht mehr als 50% der durch Präparat- und Fokusbreite erzeugten Linienbreite beträgt, d. h. Δb darf keinesfalls mehr als $\frac{1}{3} b$ betragen. J nimmt jedenfalls ab, wenn $\Delta b > \frac{1}{3} b$ wird, nimmt aber unter Voraussetzung der Proportionalität mit l und p etwa bis $\Delta b = \frac{1}{3} b$

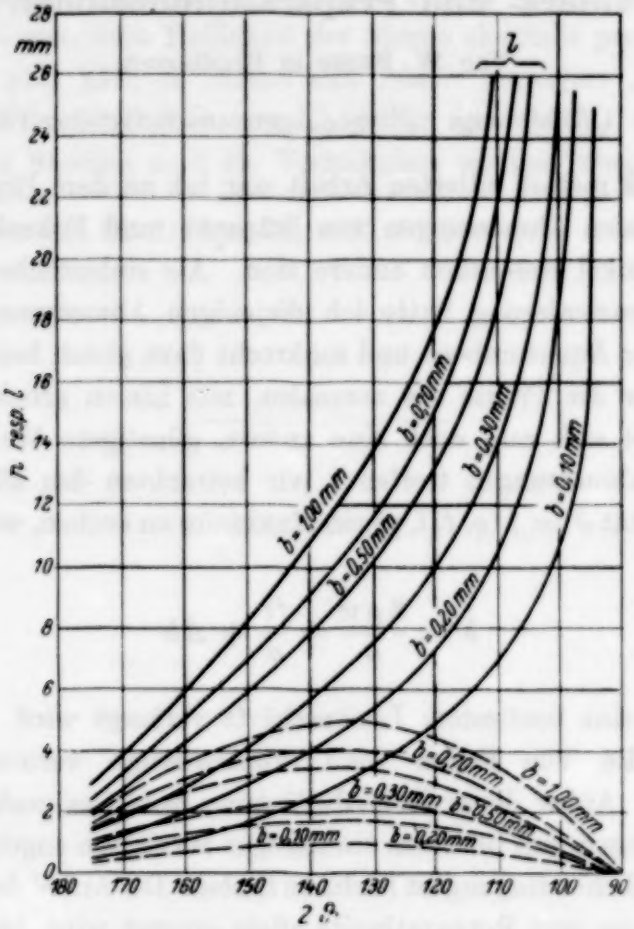


Fig. 1.

zu. Beschränken wir die Voraussetzung der proportionalen Zunahme von J auf den Bereich von $\Delta b = 0{,}25\, b$, so können wir $\Delta b = 0{,}25\, b$ als die gesuchte Beziehung zwischen l und r verwenden und erhalten für l und r die auf S. 242 angegebenen Ausdrücke, in denen $n = 0{,}25$ zu setzen ist.

Diese Betrachtungen gelten bis zu einem gewissen Absorptionsvermögen des Präparats. Für größere Absorptionsvermögen wäre $\Delta b = 2 \cdot 0{,}48\, w/a\mu$ zu setzen (vgl. S. 240).

In Fig. 1 sind l und p als Funktionen des Abbeugungswinkels für verschiedene Linienbreiten dargestellt. Man sieht, daß man mit einer einheitlichen Dimensionierung von l und p für alle Fälle schlecht auskommt, und diese nach dem Winkelgebiet, auf das man besonderen Wert legt, wählen muß. Immerhin lassen sich Fokus- und Präparatdimensionen angeben, die für einen größeren Winkelbereich geeignet sind. Für den restlichen Winkelbereich findet man ebenso passende, für diese günstigste Dimensionen.

Wenn man z. B. bei dem üblichen Kameraradius von 28 mm eine mittlere Linienbreite von 0,5 mm oder 1° Winkelöffnung, d. h. eine mäßige Linienschärfe beansprucht, so kann man in dem Winkelbereich von 170 bis 150° bzw. 10 bis 30° eine Fokuslänge von 3 mm verwenden und die Präparatlänge 3 bis 4 mm wählen, je nachdem, welche Abbeugungswinkel in diesem Bereich vorkommen bzw. bevorzugt werden. Für den Winkelbereich von 30 bis 150° ist bei demselben Schärfenanspruch eine Fokuslänge von 10 mm und wiederum eine Präparatlänge von 3 bis 4 mm als optimal zu verwenden, wobei f etwa 0,5 mm zu wählen ist.

Bei diesen großen Brennfleckläugen visiert man die Fokusbreite unter einem Winkel von 10° an und würde so eine Brennfleckbreite von 3 mm brauchen. Ein rechteckiger Fokus im Format 3×10 mm² würde also, wenn man seine Breite schräg anvisiert, im Bereich von 30 bis 150° ohne Ausblendung die optimalen Bedingungen aufweisen. Dies kann nicht in gleicher Weise mit einem kreisförmigen Brennfleck erreicht werden. In dem Falle, daß man den Fokus 3×10 mm² mit seiner Längsseite parallel zum Blendenspalt beansprucht, würde zwar ein mit seiner Fläche parallel zur Kameraachse liegender Rundfokus von ebenfalls 10 mm Durchmesser bis auf wenige Prozente gleiche Strahlenausbeute geben, aber eine etwa 2,6fache Fläche besitzen und daher 2,6fache Strombelastung erfordern. Gibt man dem Rundfokus die gleiche Fläche wie dem Rechteckfokus, so ist die Strahlenausbeute des rechteckigen Fokus vom Format 3×10 mm² etwa 1,7mal so groß wie die des Rundfokus. Gleiche Strahlenausbeute bei gleicher Belastung würde dann natürlich für beide Fokusse bestehen, wenn man mit der Fokuslänge von 3 mm arbeitet.

Wie jedoch die Kurven der Fig. 1 zeigen, ist die Fokuslänge von 10 mm auch bei großen Schärfenansprüchen im größeren Winkelbereich dienlich. Ein rechteckiger Fokus von langgestreckter Form erscheint also als das geeignetste Dimensionierungskompromiß zur Befriedigung der verschiedensten Ansprüche und besitzt in größeren Winkelbereichen stets eine Überlegenheit gegenüber einer kreisförmigen Fokusfläche.

Da sich beim Anvisieren der Anodenfläche unter einem Winkel von 10^0 die eine Dimension des Brennfleckes auf etwa $^1/_6$ verkürzt, so wird eine kreisförmige, parallel zur Kameraachse gestellte Fokusfläche im Vergleich zu einer rechteckigen bei gleichem Flächeninhalt dann am besten ausgenutzt, wenn das Verhältnis der günstigsten Längen- und Breitenabmessungen der Röntgenlichtquelle 6 : 1 beträgt. Solange dieses Verhältnis größer als 1 : 1 ist, visiert man vorteilhafter und üblicherweise einen runden wie auch einen rechteckigen Brennfleck so aus, daß die Anodenfläche parallel zur Kameraachse steht. Wird das genannte Verhältnis jedoch 1 : 1, wie in der zitierten Arbeit angenommen war, und wie es auch für das Gebiet der Textur- und Drehdiagramme praktisch zutrifft, so ist es gleichgültig, wie die Anodenfläche zur Kameraachse orientiert ist. Der am Schluß der genannten Arbeit unternommene Vergleich der Strahlenausbeute von Strich- und Rundfokus gilt also nur für den letzteren Fall.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Künstliche Erregung von Kern-γ-Strahlen.

Von **W. Bothe** und **H. Becker** in Charlottenburg.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1930.)

Eine Reihe von Elementen und Verbindungen wurden mit den α-Strahlen eines starken Poloniumpräparats bombardiert und auf sekundäre γ-Strahlen untersucht. Bei Li, Be, B, F, Mg und Al konnte eine γ-Strahlung nachgewiesen werden; die Ausbeuten sind ähnlich wie bei der Atomzertrümmerung (Ziffer 1 bis 5). Die Absorbierbarkeit der B- und Be-Strahlung wurde von der Größenordnung der härtesten radioaktiven γ-Strahlen befunden (Ziffer 6). Die von Slater angegebene harte Sekundärstrahlung des Bleis konnte nicht beobachtet werden (Ziffer 7). Der ungefähre Verlauf der Anregungsfunktion der Be-Strahlung wurde festgelegt (Ziffer 8). Eine deutliche Abhängigkeit der Härte der Be-Strahlung von der α-Energie konnte nicht gefunden werden (Ziffer 9). Die B-Strahlung erwies sich als nicht merklich anisotrop (Ziffer 10). Die Entstehungsmöglichkeiten und der Zusammenhang zwischen γ-Strahlung und Atomzertrümmerung werden an Hand des Gamowschen Kernmodells diskutiert (Ziffer 11).

1. Ziel und Anordnung der Versuche. Die im folgenden zu beschreibenden Versuche erbringen den Nachweis, daß durch Beschießung mit α-Strahlen in einigen Elementen eine Kern-γ-Strahlung erregt werden kann. Weiter soll eine erste Übersicht über die Eigenschaften dieser Strahlungen gegeben werden.

Es ist von vornherein klar, daß die Intensität einer so erzeugten γ-Strahlung nur klein sein kann. Die Zahl der γ-Strahlen pro α-Teilchen kann jedenfalls nicht wesentlich größer sein als die Zahl der Kerntreffer, welche ein α-Teilchen bis zu seiner Abbremsung erfährt. Die Ausbeute an γ-Strahlen wird also höchstens vergleichbar sein mit den Ausbeuten an Atomtrümmern bei den zertrümmerbaren Elementen. Während es aber verschiedene Methoden gibt, um Atomtrümmer quantitativ zu zählen, sind alle Meßeinrichtungen für γ-Strahlen so unempfindlich, daß sie weniger als 1% der einfallenden γ-Quanten anzeigen. Hierin liegt die Schwierigkeit der Versuche, die nur dadurch überwunden werden kann, daß man starke α-Strahlenquellen benutzt und die α- und γ-Strahlen möglichst vollständig für die Messung ausnutzt.

Die aus diesem Gesichtspunkt gewählte Anordnung zeigt Fig. 1. Z ist ein Spitzenzähler von 5 cm Durchmesser, P ein Poloniumpräparat, bestehend aus einem Silberblech von $1{,}0 \times 1{,}2\,\text{cm}^2$ Fläche, welches einseitig

nach dem Verfahren von Erbacher und Philipp mit Polonium beschlagen war*. Das Präparat, 7 bis 3 Millicurie stark, war 1,6 cm von der Stirnwand des Zählers entfernt, mit der aktiven Seite vom Zähler abgewendet. Es befand sich in dem evakuierten Metallzylinder C, dessen Zweck in Ziffer 4 erläutert werden soll. Die zu untersuchenden Substanzen S konnten mittels eines Schliffes *Sch* unmittelbar über das Präparat gebracht werden.

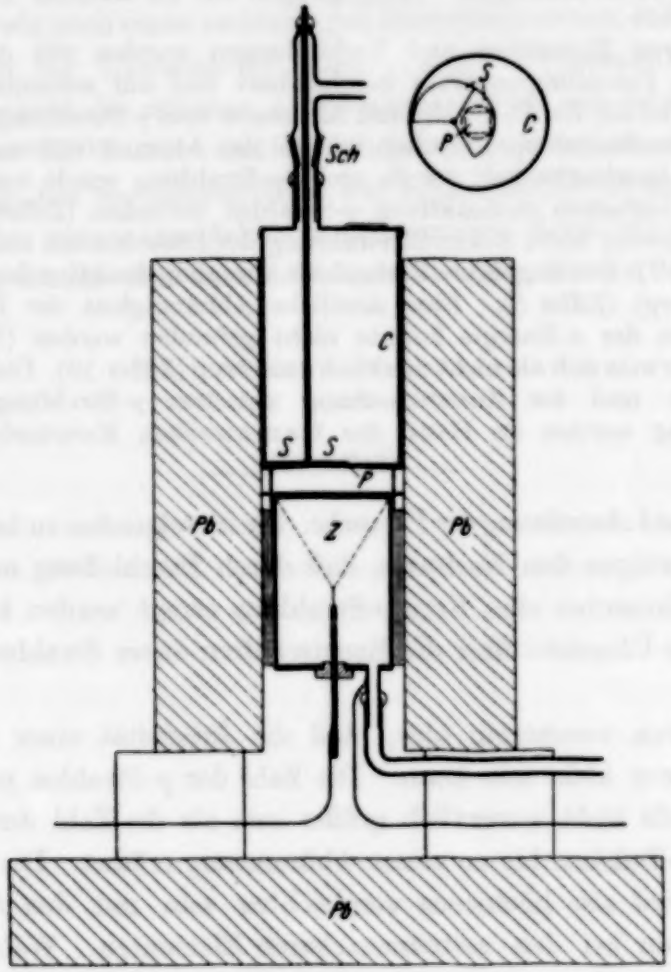


Fig. 1.

Um zwei Substanzen nebeneinander zu prüfen, wurden sie in Form zweier 120°-Sektoren an dem Schliff befestigt, während der dritte freie Sektor zur Bestimmung des Nulleffektes diente. Die Substanzschicht war stets so dick, daß sie die α-Strahlen vollständig absorbierte, im übrigen aber möglichst dünn. Die ganze Anordnung war noch zum Schutz gegen radioaktive

* O. Erbacher u. K. Philipp, ZS. f. Phys. **51**, 309, 1928.

Umgebungsstrahlung mit einem zylindrischen Bleipanzer *Pb* von 5 cm Stärke umgeben.

Es ist bekannt, daß man mit α-Strahlen verhältnismäßig leicht die Röntgenspektren anregen kann*. Unsere Versuche wurden dadurch nicht gestört, denn die Wandungen des Zählers (1,5 mm Zink) und des Metallzylinders *C* (0,5 mm Messing), sowie eine zwischengelegte Pertinaxschicht (0,2 mm) waren stark genug, um in allen wichtigen Fällen die Röntgenstrahlen zu absorbieren; nur beim Blei scheint sich die *K*-Strahlung gerade noch bemerkbar gemacht zu haben (Ziffer 7).

2. *Der Spitzenzähler* war mit Luft von 26 cm Hg gefüllt und wurde mit negativer Gehäusespannung betrieben. Die „Spitze" war wie üblich ein Platinkügelchen von 0,1 mm Durchmesser, jedoch wurde ihr Abstand von der Stirnwand besonders groß gewählt, nämlich 4,2 cm, um eine große Empfindlichkeit zu erreichen. Der empfindliche Bereich erstreckte sich über die ganze Stirnwand des Zählers. Dies zeigte folgender Versuch. Durch einen Bleikanal von 0,5 cm Durchmesser und 10 cm Länge wurde ein Bündel von Ra-γ-Strahlen ausgeblendet und parallel der Zählerachse auf verschiedene Stellen der Stirnwand des Zählers gerichtet. Die Häufigkeit der Ausschläge als Funktion des Abstandes von der Zählerachse zeigt Fig. 2a. Wurde das Bündel senkrecht zur Zählerachse auf die Seitenwand gerichtet, so zeigte sich mit wachsendem Abstand von der Stirnwand eine Abnahme der Häufigkeit (Fig. 2b). Der empfindliche Bereich des Zählers hat demnach etwa die in Fig. 1 gezeichnete Form.

3. *Zählverfahren.* Die Zählerausschläge wurden anfangs mittels eines Elektrometers photographisch registriert und ausgezählt. Später gingen wir zu automatischer Zählung über. Hierzu wurde die Spitze mit einem Vierröhrenverstärker verbunden, bestehend aus zwei Gruppen von je zwei galvanisch gekoppelten Röhren; die beiden Gruppen waren miteinander kapazitiv gekoppelt. Der Anodenstrom der Endröhre betätigte ein mechanisches Zählwerk.

Da *jede* Zähleinrichtung nur ein endliches Auflösungsvermögen hat, muß bei hohen Strahlungsintensitäten die Häufigkeit der Ausschläge hinter der Proportionalität mit der Intensität zurückbleiben. Für genaue Messungen muß daher eine Eichkurve aufgenommen werden. Die Eichkurve für unsere automatische Anordnung zeigt Fig. 3; als Abszisse ist der Radiumgehalt eines in bestimmter Entfernung vom Zähler angebrachten Radiumpräparats aufgetragen, als Ordinate die Zahl der Ausschläge pro

* W. Bothe u. H. Fränz, ebenda **52**, 466, 1928.

Minute. Die theoretische Ausschlagszahl ist durch die Tangente im Schnittpunkt mit der Abszissenachse bestimmt. Die prozentualen Abweichungen von der theoretischen Häufigkeit müssen in erster Näherung proportional der Häufigkeit selbst sein. Die hiernach ausgeglichene Kurve ist in die Fig. 3 eingetragen; sie wurde für die Berechnung der Korrektionen zugrunde gelegt. Bei einer theoretischen Häufigkeit von 100 pro Minute, die bei unseren Versuchen nur selten überschritten wurde, werden 6% der Ausschläge ausgelassen. Dies entspricht einem Auflösungsvermögen von $\frac{1}{2}\frac{0{,}06 \cdot 60}{100}$ $= 0{,}018$ sec. Es scheint, daß die Grenze des Auflösungsvermögens durch den Zähler selbst bestimmt war, nicht durch die Verstärkereinrichtung.

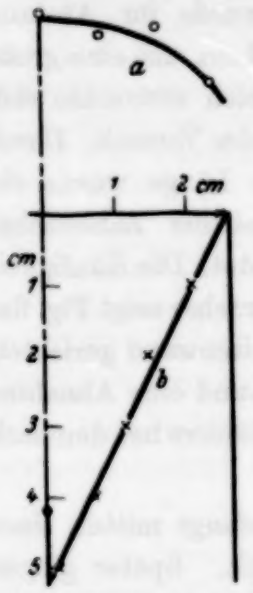


Fig. 2.

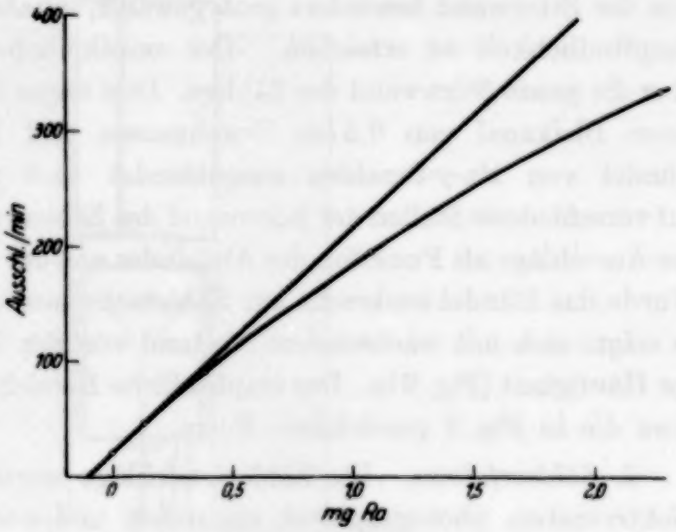


Fig. 3.

Wenn nämlich auf das erste Gitter eine schwache Wechselspannung von etwa 100 Per./sec induziert wurde, so lief das Zählwerk mit. Daß das Auflösungsvermögen nicht größer ist, könnte daran liegen, daß das Feld im empfindlichen Bereich des Zählers zum Teil sehr schwach, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen also sehr klein ist.

4. Der Nulleffekt; Untersuchung von Silber. Bei Abwesenheit des Poloniumpräparats zeigte der Zähler 18 bis 20 spontane Ausschläge pro Minute. Wurde das Präparat eingesetzt, so stieg die Zahl auf ein Mehrfaches, sowohl wenn sich Luft über dem Präparat befand, als auch wenn das Präparat mit verschiedenen Substanzen bedeckt wurde. Dies konnte entweder bedeuten, daß alle diese Substanzen eine Sekundärstrahlung aussenden, oder daß vom Präparat selbst eine Strahlung ausgeht, die als

„Nulleffekt" in Betracht zu ziehen ist. Um den Nulleffekt zu eliminieren, wurde folgendes Prinzip angewandt. Wenn man die Wandungen des Zylinders *C* (Fig. 1) mit der Versuchssubstanz auskleidet und den Zylinder evakuiert, so kommen zwar genau so viel α-Strahlen zur Wirkung, wie wenn die Substanz dicht über das Präparat gebracht wird; aber im ersten Falle ist die Auftreffstelle wesentlich weiter vom Zähler entfernt, und die γ-Strahlen wirken mit kleinerem Öffnungswinkel auf den Zähler als im zweiten Falle. Eine elementare Rechnung ergab für das Verhältnis der mittleren Öffnungswinkel den Wert 0,2. Wenn man also einmal das Präparat freiläßt, dann das Präparat mit der Substanz bedeckt, so ergibt der Unterschied der gemessenen Intensitäten 80% der Sekundärstrahlung, welche bei bedecktem Präparat zur Wirkung kommt.

Auf diese Weise wurde durch ausgedehnte Registrierungen festgestellt, daß Silber keine merkliche Sekundärstrahlung gibt (vgl. Tabelle 2). Bei den Versuchen an anderen Substanzen wurde deshalb der Vakuumzylinder *C* stets mit Silberblech von 0,015 mm Dicke ausgekleidet. Dann konnte die bei unbedecktem Präparat gemessene Strahlung als Nulleffekt betrachtet werden; denn selbst wenn Silber noch eine schwache, innerhalb der Meßfehler liegende Sekundärstrahlung aussenden würde, käme diese gegenüber der eigentlich zu messenden Strahlung nur mit $^1/_5$ ihres Betrages zur Wirkung.

Dieser Versuch zeigte noch, daß die den Nulleffekt bildende Strahlung nicht als Sekundärstrahlung der Silberunterlage, auf welcher das Polonium niedergeschlagen war, gedeutet werden kann, sie muß von der aktiven Substanz selbst ausgehen. In der nachstehenden Arbeit* wird sichergestellt, daß sie in der Tat vom Element Polonium ausgesandt wird. Diese Po-γ-Strahlung behinderte sehr die Versuche, da sie zumeist intensiver war als die zu messende Strahlung (vgl. Tabelle 1).

5. Intensitätsmessungen. Es wurden die Elemente von Lithium bis Aluminium einschließlich untersucht, sowie noch einige höhere. Die Messungen gingen so vor sich, daß abwechselnd je 5 Minuten mit freiem und mit bedecktem Präparat gezählt wurde; bis 46 solcher Doppelzählungen wurden für eine Substanz ausgeführt. Dazwischen wurden einige Male für 10 Minuten die spontanen Ausschläge bei entferntem Po-Präparat gezählt. Als Beispiel einer vollständigen Messung ist in Tabelle 1 die für Bor aufgeführt. Die Intensität der Sekundärstrahlung wurde zunächst auf ein Einheitspräparat von 1 Millicurie Po umgerechnet (Tabelle 2,

* ZS. f. Phys. **66**, 307, 1930.

Tabelle 1.

Vakuum 5′	Bor 5′	Vakuum 5′	Bor 5′	Vakuum 5′	Bor 5′
362	491	390	459	384	473
384	403	358	436	442	473
389	462	421	474	370	506
365	457	374	509	359	464
349	436	379	484	383	466
345	472	343	483	347	489
382	492	401	461	368	446
371	428	376	457	—	—
			Summe:	8642 ± 93	10 721 ± 103

Bor—Vakuum: $(2079 \pm 139)/115' = (90{,}4 \pm 6{,}0)/5'$

Tabelle 2.

1.	2.	3.
Substanz	Ausschl. pro 5 min und Millicurie Po	γ/α (~ Ausbeute) · 10^6
Li_2CO_3	3,7 ± 1,1	1,0 ± 0,3
Li	17,2 ± 1,4	4,7 ± 0,4
Be	125,0 ± 2,5	34,0 ± 0,7
B	15,3 ± 1,0	4,2 ± 0,3
C	0,54 ± 0,74	0,15 ± 0,20
$(CN)_x$	0,78 ± 0,82	0,21 ± 0,22
Zucker	− 0,12 ± 0,92	− 0,03 ± 0,20
CaF_2	7,5 ± 1,6	1,9 ± 0,4
Ne	0,10 ± 1,6	0,03 ± 0,42
Na_2CO_3	1,8 ± 1,5	0,45 ± 0,4
Mg	3,6 ± 0,7	1,0 ± 0,2
Al	4,7 ± 0,8	1,3 ± 0,2
Ca	0,37 ± 1,7	0,10 ± 0,48
Ag	0,11 ± 1,0	0,03 ± 0,27

Spalte 2), mit 2 multipliziert, um der nur einseitigen Ausnutzung der α-Strahlen Rechnung zu tragen, und schließlich in Milligramm Radiumäquivalent ausgedrückt (Spalte 3). Hierzu wurde der Zähler mit Hilfe eines Radiumpräparats von $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ mg Ra geeicht. Das Radiumsalz war in dünnes Kupferblech eingeschlossen und wurde an die Stelle der Substanz gebracht, während das Polonium entfernt war. Daher kamen die Ra-γ-Strahlen praktisch mit derselben Filterung und unter denselben geometrischen Bedingungen zur Wirkung wie die zu messenden sekundären γ-Strahlen. Solche Eichungen wurden einige Male in größeren Zeitabständen vorgenommen; die so gewonnenen *absoluten* Radiumäquivalente der Sekundärstrahlungen können allerdings keine sehr große Genauigkeit beanspruchen.

Diese Art der Auswertung wurde aus folgendem Grunde gewählt. Das Verhältnis der Radiumäquivalente von γ- zu α-Strahlen bei voller Ausnutzung der α-Strahlen (im folgenden als γ/α bezeichnet) würde genau die zahlenmäßige Ausbeute an γ-Quanten für jedes absorbierte α-Teilchen darstellen, wenn 1. ein Radiumatom während seines fortschreitenden Zerfalls bis zum RaD genau ein γ-Quant aussenden würde; wenn 2. die Absorption der γ-Strahlen vor Eintritt in den Zähler zu vernachlässigen wäre; und wenn 3. die Zählerempfindlichkeit pro γ-Strahl unabhängig von der Wellenlänge wäre. Diese drei Faktoren sind aber außerordentlich schwer zu berücksichtigen, und so müssen die γ/α vorläufig als ungefähres Maß für die Ausbeuten genügen; der Faktor, um den sie sich von diesen unterscheiden, dürfte nicht viel von Eins verschieden sein, eher sind die wirklichen Ausbeuten etwas größer als γ/α.

In Tabelle 2, Spalte 3 sind die so bestimmten γ/α mit ihren mittleren statistischen Fehlern zusammengestellt. Bezüglich der einzelnen Elemente ist noch folgendes zu bemerken:

Lithium wurde zuerst als Carbonat, auf Silber aufgeschmolzen, untersucht. Später gelang es, metallisches Li zu verwenden, ohne daß sich die Oberfläche bis zur Beendigung der Messung allzusehr oxydierte. Um zu entscheiden, wie weit der Effekt bei Li_2CO_3 dem Li-Gehalt entspricht, hat man den Beitrag der Li-Atome zum molekularen α-Bremsvermögen des Li_2CO_3 zu berechnen. Es ergibt sich, daß der Wert für Li_2CO_3 recht genau dem Li-Gehalt entspricht, so daß kein Effekt übrigbleibt, den man dem C- und O-Gehalt zuschreiben könnte.

Beryllium wurde in Form eines 1,5 mm dicken runden Plättchens von 15 mm Durchmesser untersucht.

Das *Bor* war auf Silberfolie aufgepreßtes amorphes B von Kahlbaum mit einigen Prozenten Verunreinigung (in der Hauptsache Sauerstoff).

Der *Kohlenstoff* war Siemens-Graphit, in Plättchen von etwa 1 mm Dicke geschnitten.

Stickstoff wurde als Paracyan $(CN)_x$ untersucht. Das Resultat lautet, auf reinen Stickstoff umgerechnet: $\gamma/\alpha = (0{,}37 \pm 0{,}39) \cdot 10^{-6}$.

Sauerstoff und *Wasserstoff*. Sauerstoff ist in Li_2CO_3 und im Zucker enthalten. In beiden Fällen war kein dem Sauerstoff zuzuschreibender Effekt zu beobachten (s. oben Lithium). Die Umrechnung auf reinen O ergibt nach Zusammenfassung beider Werte $\gamma/\alpha = (-0{,}1 \pm 0{,}34) \cdot 10^{-6}$. Für Wasserstoff berechnet sich aus Zucker $\gamma/\alpha = (-0{,}16 \pm 1{,}1) \cdot 10^{-6}$.

Fluor wurde als „reinstes Calciumfluorid" untersucht, welches im Sauerstoffgebläse geschmolzen worden war. Da Calcium nicht strahlt, ist

der positive Effekt dem Fluor zuzuschreiben. Die Umrechnung nach dem atomaren Bremsvermögen ergibt für reines F: $\gamma/\alpha = (3{,}2 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-6}$.

Neon. Der Zylinder *C* (Fig. 1) wurde mit reinem Ne von Atmosphärendruck gefüllt. Zur Bestimmung des Nulleffekts wurde das Präparat mit einer Silberfolie von 0,015 mm dicht bedeckt.

Natrium. An geschmolzenem Natriumcarbonat wurde kein sicherer Effekt beobachtet. Berücksichtigt man, daß bei C und O keine Sekundärstrahlung gefunden wurde, so ergibt die Umrechnung für reines Na: $\gamma/\alpha = (1{,}2 \pm 1{,}0) \cdot 10^{-6}$.

Magnesium und *Aluminium* wurden als metallische Folien untersucht. Die gefundenen Effekte sind zwar klein, können aber qualitativ als gesichert gelten.

Das *Calcium* war ein etwa 1,5 mm starkes metallisches Plättchen.

Silber vgl. Ziff. 4.

Helium. Das Fehlen einer Strahlung bei einer Reihe von Elementen zeigt, daß das α-Teilchen selbst bei dem Stoß nicht strahlt.

In Fig. 4 sind die auf die Elemente umgerechneten Resultate graphisch zusammengestellt. Die schwarzen Teile der Balken bedeuten den nach oben und unten aufgetragenen mittleren statistischen Fehler, der die Sicherheit eines positiven oder negativen Resultats kennzeichnet. Die Verschiedenheit der Fehler rührt daher, daß einige Elemente nur als Verbindungen, also in verdünntem Zustande untersucht werden konnten, und daß in einigen Fällen das Po-Präparat schon stark abgeklungen war.

Eine sichere Sekundärstrahlung konnte nach Fig. 4 nachgewiesen werden bei Li, Be, B, F, Mg und Al.

6. Die Absorbierbarkeit der Sekundärstrahlen. Bei der geringen Intensität der gefundenen Strahlen ist es sehr schwer, daran exakte Absorptionsmessungen unter definierten Bedingungen auszuführen. Um aber einen ersten Anhaltspunkt zu gewinnen, haben wir gemessen, um wieviel die B-Strahlung herabgesetzt wird, wenn man in der früheren Anordnung 1 cm Blei zwischen das Präparat und den Zähler bringt*. Es zeigte sich eine Abnahme um (53 ± 8) % (Fig. 5, „B").

Entsprechende Messungen wurden an der intensiveren Be-Strahlung mit 1 und 2 cm Blei ausgeführt, wobei das Präparat und Beryllium um 1 cm weiter vom Zähler entfernt waren als früher. Das Blei lag unmittelbar

* Dabei mußte natürlich der Nulleffekt bei eingefügtem Blei besonders bestimmt werden, da die Eigenstrahlung des Poloniums ebenfalls absorbiert wird (vgl. nachstehende Arbeit).

auf dem Zähler. Das Ergebnis war eine Abnahme um $(30 \pm 3{,}5)$ % bzw. (46 ± 3) % (Fig. 5, „Be 3,93").

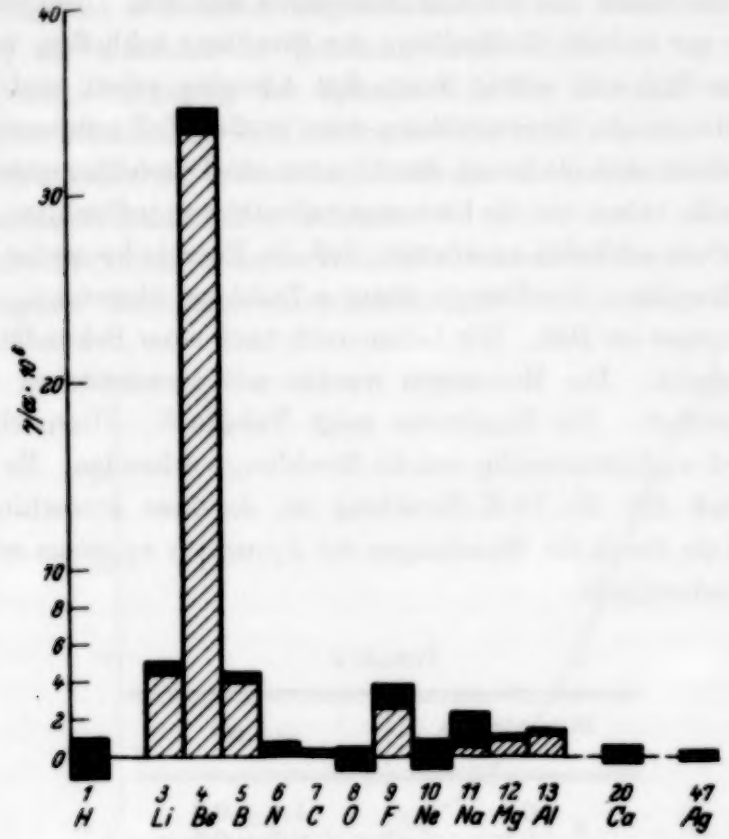


Fig. 4.

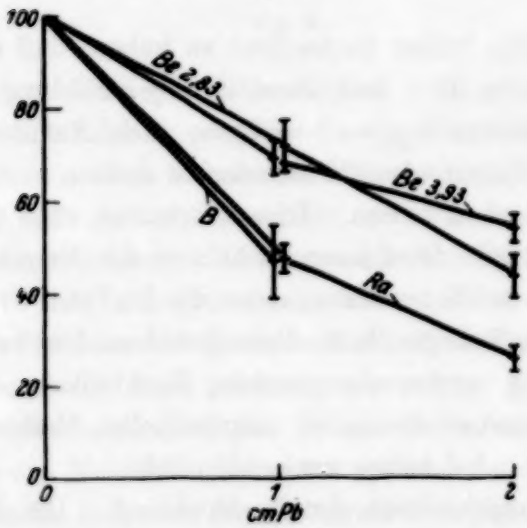


Fig. 5.

Zum Vergleich wurde noch unter denselben Bedingungen die γ-Strahlung eines kleinen Radiumpräparats untersucht. Die Intensitäts-

abnahme durch 1 bzw. 2 cm Pb betrug (53 ± 3) % bzw. $(74 \pm 2{,}7)$ % (Fig. 5, „Ra").

Man kann kaum aus solchen Messungen auf den Absorptionskoeffizienten oder gar auf die Wellenlänge der Strahlung schließen, weil 1. die Strahlen zum Teil sehr schräg durch den Absorber gehen, und 2. die im Absorber entstehende Streustrahlung zum großen Teil mitgemessen wird. Man sieht jedoch, daß die neuen Strahlungen ein Durchdringungsvermögen ähnlicher Größe haben wie die härtesten radioaktiven γ-Strahlen. Andererseits glauben wir schließen zu können, daß die Energie $h\nu$ weder beim Bor noch beim Beryllium die Energie eines α-Teilchens übersteigt.

7. Messungen an Blei. Wir haben auch nach einer Sekundärstrahlung des Bleis gesucht. Die Messungen wurden mit verschiedenen Absorberdicken ausgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3. Hiernach ist eine schwache und verhältnismäßig weiche Strahlung vorhanden. Es ist wahrscheinlich, daß dies die Pb K-Strahlung ist, da diese immerhin noch so hart ist, daß sie durch die Wandungen der Apparatur zu einem erheblichen Bruchteil hindurchgeht.

Tabelle 3.

Bleiabsorption cm	$\gamma/\alpha \cdot 10^6$
0	$1{,}4 \pm 0{,}3$
0,1	$0{,}5 \pm 0{,}3$
1,0	$-0{,}2 \pm 0{,}2$

Slater* glaubte früher beobachtet zu haben, daß die α-Strahlen der Radiumemanation in Blei und Zinn eine γ-Strahlung vom ungefähren Absorptionskoeffizienten $\mu_{Pb} = 2$ erregen. Die Ausbeute sollte für Blei etwa $160 \cdot 10^{-6}$ betragen, also ein Mehrfaches dessen, was unsere Messungen beim Beryllium ergeben haben. Dieses Resultat wird durch unsere Versuche nicht bestätigt. Dies kann nicht aus der Verschiedenheit der benutzten α-Strahlen erklärt werden, denn die RaEm-α-Strahlen haben eine nur um 3% größere Energie als die Po-α-Strahlen. Die Versuche mit RaEm sind sehr schwierig wegen der raschen Nachbildung des γ-strahlenden Niederschlags, besonders da ein so empfindliches Meßinstrument wie der Spitzenzähler sich dabei kaum verwenden läßt.

8. Die Anregungsfunktion der Be-*Strahlung.* Die Be-Strahlung war intensiv genug, um auch noch Intensitätsmessungen bei verkürzter α-Reich-

* F. P. Slater, Phil. Mag. **42**, 904, 1921.

weite zu erlauben. Hierbei war das Beryllium 6 mm vom Präparat entfernt, so daß mittels des Schliffes *Sch* (Fig. 1) Silberfolien zur teilweisen Abbremsung der α-Strahlen eingeschaltet werden konnten. Die feinere Änderung der α-Reichweite geschah durch Einlassen von Kohlensäure verschiedenen Druckes in den Zylinder *C*. Die Resultate sind in Fig. 6 dargestellt. Abszisse ist die Reichweite des senkrecht auf das Beryllium auffallenden Teiles der α-Strahlen, Ordinate die gemessene Intensität mit ihrem mittleren statistischen Fehler.

Da das Beryllium in dicker Schicht verwandt wurde, stellt das Resultat die „integrale" Anregungswahrscheinlichkeit für die ganze Restreichweite

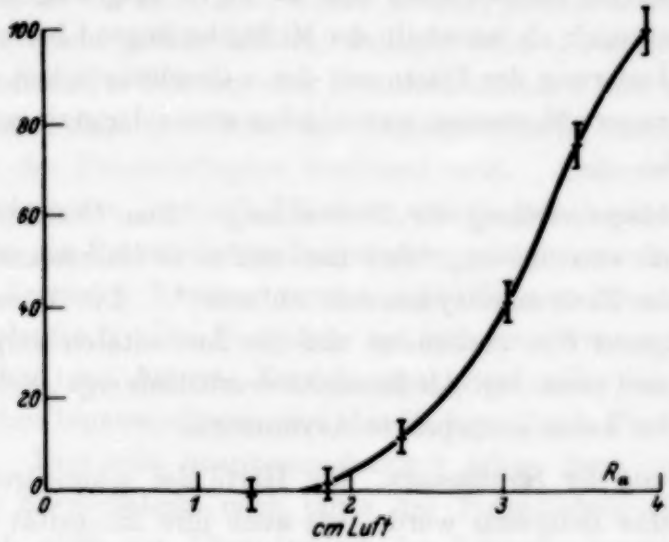


Fig. 6.

der α-Strahlen dar. Um die „differentiale" Anregungswahrscheinlichkeit, d. h. die Wahrscheinlichkeit pro Einheit der Bahnlänge zu erhalten, hat man im wesentlichen diese Kurve zu differenzieren*.

Man sieht, daß mit abnehmender α-Geschwindigkeit die integrale Anregungswahrscheinlichkeit ziemlich rasch abfällt. Die genaue Form der Integralkurve läßt sich jedoch aus diesen Messungen noch nicht ableiten, weil die α-Strahlen infolge ihrer starken Divergenz beim Durchgang durch die Bremsschicht stark inhomogen werden. Insbesondere möchten wir noch nicht entscheiden, ob die Differentialkurve eine Resonanzkurve ist, d. h. ob sie ein Maximum bei einer optimalen α-Geschwindigkeit aufweist; die schwache Inflexion der Integralkurve Fig. 6 könnte ein solches Maximum andeuten (vgl. hierzu Ziff. 11).

* Vgl. W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **52**, 466, 1928.

9. Abhängigkeit der Härte von der α-Energie. Für das Verständnis der ganzen Erscheinung wäre es von Wichtigkeit, zu entscheiden, ob die Wellenlänge der γ-Strahlen von der α-Geschwindigkeit abhängt oder nicht (vgl. Ziff. 11). Wir haben außer den in Ziff. 6 bereits aufgeführten Absorptionsmessungen noch eine zweite Meßreihe an Beryllium angestellt, bei welcher eine Silberfolie von 1,1 cm Luftäquivalent in den Gang der α-Strahlen gebracht wurde. Die mittlere Verkürzung der α-Reichweiten war wesentlich größer als 1,1 cm, weil die meisten α-Strahlen sehr schräg durch die Folie gingen; die γ-Intensität wurde durch das Einbringen der Folie auf 87% herabgedrückt. Die beiden Absorptionskurven mit voller und herabgesetzter α-Reichweite sind in Fig. 5 eingetragen. Die Unterschiede müssen noch als innerhalb der Meßfehler liegend betrachtet werden. Eine starke Änderung der Härte mit der α-Geschwindigkeit tritt hiernach nicht ein. Genauere Messungen waren bisher wegen der geringen Intensitäten nicht möglich.

10. Richtungsverteilung der B-Strahlung. Aus Gesichtspunkten, die früher der eine von uns angeführt hat, schien es interessant, ob die B-γ-Strahlung eine Richtungsasymmetrie aufweist*. Die Borschicht wurde mit dem Präparat fest verbunden und die Intensitäten verglichen, wenn das Bor oben und unten lag. Als Intensitätsverhältnis ergab sich $1{,}03 \pm 0{,}08$. Es besteht also keine ausgeprägte Asymmetrie.

11. Deutung der Strahlungen. Die Härte der sekundären γ-Strahlen, soweit sie bisher gemessen wurde, wie auch ihre Intensität sind von der Größenordnung, wie sie für Kern-γ-Strahlen zu erwarten sind. Für die Entstehung der Strahlen im einzelnen gibt es vorläufig nicht sehr viel direkte Anhaltspunkte. Jedoch kann man aus der großen Zahl der a priori bestehenden Möglichkeiten einige auf Grund ziemlich sicherer theoretischer Überlegungen ausscheiden, während man für andere Wahrscheinlichkeitsgründe aus anderen Erscheinungsgebieten ins Feld führen kann. Insbesondere wird man bei solchen Elementen, welche sich unter den gleichen Bedingungen als merklich zertrümmerbar und γ-strahlend erwiesen haben, annehmen können, daß die γ-Strahlen eine Begleiterscheinung des Zertrümmerungsvorgangs sind. Da aber Zertrümmerung und γ-Strahlung keineswegs parallel gehen (N ist sehr leicht zertrümmerbar, aber nicht γ-strahlend, während Be nicht merklich zertrümmerbar ist, aber die stärkste γ-Strahlung gibt), so ist von vornherein wahrscheinlich, daß es bei ver-

* W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930. Auf S. 393 dort, Z. 5 v. u. muß es „10^7“ statt „10^8“ heißen.

schiedenen Elementen verschiedene Prozesse sein können, welche zur γ-Emission führen.

Als Grundlage der Diskussion werde das Gamowsche Potentialmodell des Kernes gewählt, welches sich bei seiner Einfachheit überraschend gut an der Deutung anderer Kernvorgänge bewährt hat. Nach Gamow entspricht der Potentialverlauf dem Coulombschen Gesetz bis herab zu einer Entfernung von etwa 10^{-12} cm vom Kernzentrum, dann geht das Potential durch ein Maximum, um schließlich steil abzufallen und im Innern des Kernes ein tiefes „Loch" zu bilden. Die Höhe und der Radius des Potentialwalles nehmen mit wachsender Ordnungszahl zu. Bei den leichtesten Elementen ist die Höhe des Walles kleiner, jedoch beim Aluminium wahrscheinlich schon größer als die Energie eines Po-α-Teilchens. Die im Kern enthaltenen α-Teilchen und Protonen befinden sich auf diskreten Energieniveaus, welche im Sinne der Wellenmechanik durch die Eigenschwingungen des Potentialtopfes bestimmt sind. Außerdem existieren noch höhere unbesetzte, „virtuelle" Niveaus, welche jedoch mit zunehmender Annäherung an die Potentialschwelle immer unschärfer werden. Die über der Schwelle liegenden Niveaus werden schließlich so unscharf, daß sie ineinander verlaufen*. Die Unschärfe der höheren Niveaus rührt daher, daß ein Teilchen mit höherer Energie sich nicht sehr lange im Kern halten kann, ohne hinauszufliegen, daß also die betreffende Eigenschwingung gedämpft ist. Dies tritt quantenmechanisch schon dann ein, wenn die Energie eines Kernteilchens noch unter der Potentialschwelle liegt und daher klassisch nicht zur Überwindung der Schwelle ausreichen würde. Ebenso kann quantenmechanisch ein Teilchen von außen in den Kern eindringen, ohne die klassisch dazu nötige Energie zu besitzen. Richtet man einen gleichmäßigen Teilchenstrom auf einen Kern, so kann die Teilchendichte im Kern niemals größer sein als außen. Sie ist von derselben Größenordnung nur dann, wenn die Teilchenenergie nahe mit einer Eigenenergie des Kernes zusammenfällt**.

Die einfachste Möglichkeit zur γ-Emission würde darin bestehen, daß das primäre α-Teilchen selbst einen erheblichen Teil seiner Energie ausstrahlt, indem es im Kernfelde gebremst wird, ohne den Kern wesentlich zu beeinflussen. Hierbei könnte das Teilchen entweder weiterfliegen oder in einem Kernniveau eingefangen werden. Beide Vorgänge dürften aber sehr selten sein. Dies läßt sich schließen aus der großen Homogenität derjenigen α-Strahlen, welche ihren Ursprung einer Kernanregung ver-

* G. Beck, ZS. f. Phys. **42**, 331, 1930.
** Z. B.: G. Beck, a. a. O.

danken; das sind nach Gamow die „weitreichenden" α-Strahlen und die Feinstrukturkomponenten der α-Strahlen*. Die Schärfe dieser α-Strahlen beweist die schwache Strahlungsdämpfung eines im Kern befindlichen Teilchens; ein solches muß also außerordentlich oft auf die Wand des Potentialtopfes treffen, ehe es seine Energie durch Ausstrahlung verliert**. Da nun in unserem Falle die primäre Teilchendichte im Kern stets kleiner ist als außen (s. oben), kann ein einfallendes α-Teilchen im Mittel nicht mehr als zweimal auf die Kernwand treffen, daher ist die Wahrscheinlichkeit, daß es eine harte Strahlung aussendet, sehr klein.

Auch korrespondenzmäßig kann man überschlagen, daß das α-Teilchen nur dann einen wesentlichen Teil seiner Energie durch Bremsstrahlung verlieren könnte, wenn der innere Potentialabfall des Kernes ganz außerordentlich steil wäre.

Mit diesen Überlegungen ist im Einklang, daß wir bei den Elementen welche keine anregbaren Protonen, sondern nur He-Kerne enthalten (C 12, O 16, Ne 20), keine Kernstrahlung beobachtet haben, obwohl diese Elemente durch Einfangen eines α-Teilchens in sehr stabile Produkte übergehen würden und die dabei entstehende Strahlung nach Ausweis der Massendefekte hart genug sein würde, daß wir sie beobachtet hätten.

Ob etwa die bei anderen Elementen beobachteten Strahlungen solche Bremsstrahlung enthalten, würde sich experimentell noch daraus ergeben, ob die Härte der Strahlung von der Energie der α-Strahlen abhängig befunden wird. Der in Ziff. 9 beschriebene Versuch reicht zur experimentellen Entscheidung noch nicht aus.

Wir können also annehmen, daß eine Kernstrahlung praktisch nur zustande kommen kann in Verbindung mit Ionisation (Zertrümmerung) oder Anregung des Kernes. In beiden Fällen kann das α-Teilchen entweder vom Kern eingefangen werden oder weiterfliegen. So ergeben sich die im folgenden diskutierten Möglichkeiten.

A. a) Mit Einfangen, mit Kernionisation. Die Strahlung kann hierbei vom α-Teilchen selbst ausgesandt werden, indem dieses zunächst in einem angeregten Zustand eingefangen wird, von dem es unter Ausstrahlung in den Grundzustand übergeht (Fig. 7a)***. Dies braucht aber nicht immer

---

* G. Gamow, Nature **126**, 397, 1930.

** Die Strahlungslebensdauer des angeregten Kernzustandes von ThC′ ist nach Gamow von der Größenordnung 10^{-12} sec, was rund 10^9 Wandstößen entspricht (a. a. O.).

*** In Fig. 7 bis 11 sind die Energieniveaus des primären α-Teilchens als ausgezogene, die der ursprünglichen Kernbestandteile als gestrichelte Horizon-

zu geschehen, sondern das α-Teilchen kann auch sofort im Grundzustand eingefangen werden, ohne daß eine Strahlung auftritt (Fig. 7b); dann wird offenbar ein höherer Energiebetrag für das hinausgeworfene Proton ver-

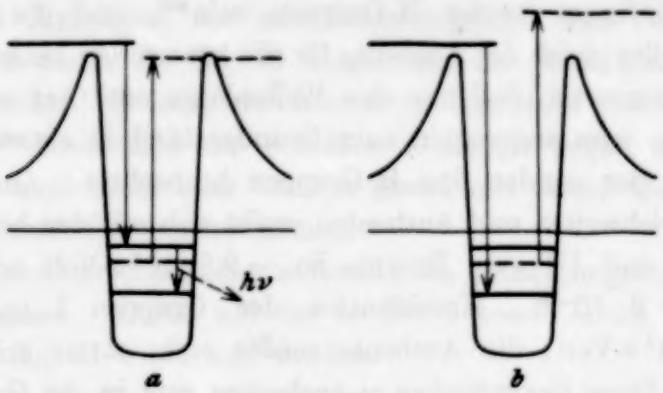


Fig. 7.

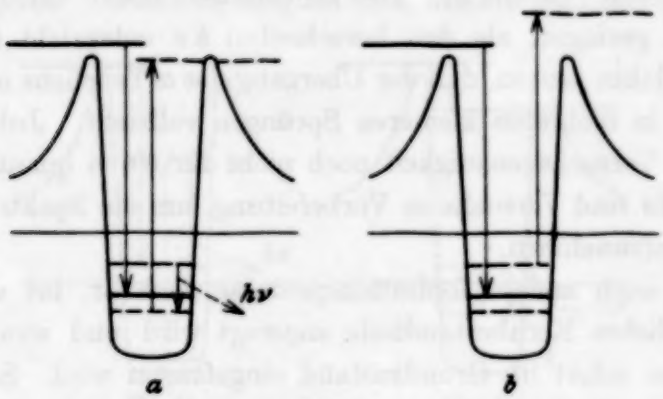


Fig. 8.

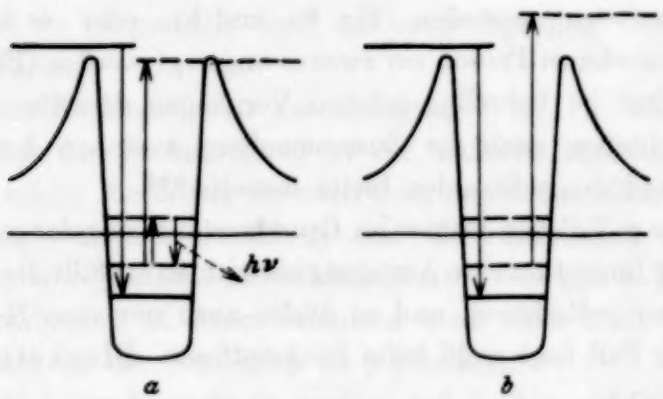


Fig. 9.

fügbar als im vorigen Falle. Nun sind in der Tat in gewissen Fällen von Atomzertrümmerung mehrere Gruppen von H-Teilchen von verschiedener

tale gekennzeichnet. Der zeitliche Ablauf der Vorgänge ist von links nach rechts zu denken.

Energie beobachtet worden, nämlich beim Bor und Aluminium*. In diesen Fällen erklärt sich die Strahlung zwanglos aus dem durch Fig. 7a beschriebenen Vorgang. Die Energie eines γ-Strahls sollte dann gleich der Energiedifferenz zweier H-Gruppen sein**, und die Ausbeute an γ-Strahlen sollte gleich der Ausbeute für die kürzere der beiden H-Gruppen sein — vorausgesetzt, daß nur eine Wellenlänge emittiert wird, daß also der Übergang vom angeregten zum Grundzustand in *einem* Sprunge erfolgt. Beim Bor wurden drei H-Gruppen beobachtet. Aus den experimentellen Reichweiten und Ausbeuten ergibt sich mit den beiden längsten Gruppen II und III eine Energie $h\nu = 2{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt und eine Ausbeute $\gamma/\alpha = 6 \cdot 10^{-6}$. Kombination der Gruppen I und II ergibt $h\nu = 1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt; die Ausbeute müßte wohl etwas größer sein als bei II—III. Diese theoretischen γ-Ausbeuten sind in der Größenordnung der beobachteten (Tabelle 2). Die beobachtete Härte der B-γ-Strahlung ist vielleicht geringer, als den berechneten $h\nu$ entspricht (Ziff. 6); dies könnte man dahin deuten, daß der Übergang des α-Teilchens in den Grundzustand sich in mehreren kleineren Sprüngen vollzieht. Jedenfalls reicht die bisherige Versuchsgenauigkeit noch nicht für einen quantitativen Vergleich aus. Es sind Versuche in Vorbereitung, um die Spektren der Kern-γ-Strahlen aufzunehmen.

Es sind noch andere Ionisationsprozesse denkbar, bei welchen einer der *ursprünglichen* Kernbestandteile angeregt wird und strahlt, während das α-Teilchen sofort im Grundzustand eingefangen wird. So könnte das α-Teilchen einmal ein Proton aus dem einen, das andere Mal aus einem anderen Kernniveau ausstoßen (Fig. 8a und b), oder es könnte außer dem hinausgeworfenen Proton ein zweites angeregt werden (Fig. 9a und b). Das Endresultat ist bei allen solchen Vorgängen dasselbe wie bei dem vorher betrachteten, auch der Zusammenhang zwischen den homogenen H-Gruppen und den γ-Strahlen bleibt derselbe***.

Wenn das α-Teilchen immer im Grundzustand eingefangen wird, ohne daß neben der Ionisation eine Anregung eintritt, so entfällt die beschriebene Möglichkeit zur γ-Emission, und es dürfte auch nur eine H-Gruppe auftreten. Dieser Fall liegt wohl beim Stickstoff vor. Blackett**** hat am

---

* W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928; H. Fränz, ebenda **63**, 370, 1930; W. Bothe, ebenda **63**, 381, 1930; H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929; ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930; J. Chadwick u. G. Gamow, Nature **126**, 54, 1930.

** Bis auf eine Korrektion wegen der Mitbewegung des Kerns.

*** Analoge Vorgänge sind beim *radioaktiven* Zerfall bekannt; vgl. G. Gamow, a. a. O.

**** P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 349, 1925.

Stickstoff nur eine (allerdings nicht sehr homogene) H-Gruppe beobachtet, während wir bei demselben Element keine γ-Strahlung nachweisen konnten (Ziff. 5).

A. b) Mit Einfangen, nur mit Kernanregung. Das Schema dieses Vorgangs wird durch die Fig. 10 dargestellt, die wohl keiner weiteren Erläuterung bedarf. Es kann sich hierbei nur um einen Resonanzvorgang handeln: der Unterschied der primären α-Energie gegen ein virtuelles α-Kernniveau muß mehr oder weniger genau mit einem Quantensprung eines Kernbestandteils übereinstimmen.

Solche Resonanzverhältnisse sollten in der „Anregungsfunktion" zum Ausdruck kommen. Daher soll der in Ziff. 8 beschriebene Versuch mit größerer Genauigkeit wiederholt werden.

B. a) Ohne Einfangen, mit Ionisation. Ob solche Vorgänge auftreten, ist fraglich*. Wenn sie möglich sind, könnte das oben beschriebene,

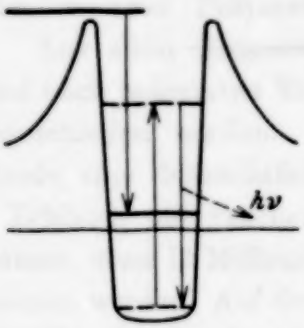


Fig. 10.

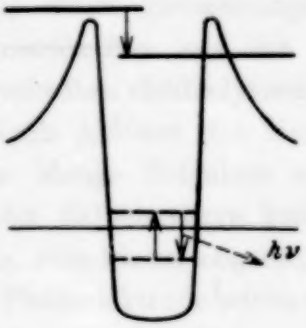


Fig. 11.

in Fig. 8a und 9a dargestellte Spiel der ursprünglichen Kernbestandteile auch hier ablaufen.

B. b) Ohne Einfangen, nur mit Anregung (Fig. 11). Dieser Vorgang ist ganz analog der Stoßanregung in der äußeren Elektronenhülle der Atome. Für solche Elemente, wo nach dem experimentellen Befund kein Zusammenhang zwischen Strahlung und Zertrümmerung besteht, hat er (neben A. b) eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Dies gilt z. B. für Li und Be, wo die Ausbeuten an Atomtrümmern wenn nicht Null, so jedenfalls viel kleiner sind als die Ausbeuten an γ-Strahlen.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß die hier aufgeführten Typen von Vorgängen nur eine grobe Schematisierung darstellen können, denn

* Herr Gamow hatte die Freundlichkeit, uns darauf hinzuweisen, daß nach Ausweis der Massendefekte die Protonen sehr fest im Kern gebunden sind, so daß nicht leicht zu verstehen ist, daß die positive Primärenergie eines α-Teilchens ausreichen sollte, um ein Proton zu befreien.

es wird sich gerade bei leichten Elementen stets mehr oder weniger um eine Wechselwirkung des *ganzen* Kernsystems mit dem α-Teilchen handeln, der Potentialverlauf wird also durch das primäre α-Teilchen selbst mitbestimmt werden. Auch sind Kombinationen zwischen den einfachen Vorgängen möglich.

Wir hoffen bald in der Lage zu sein, mit stärkeren Poloniumpräparaten genauere Messungen auszuführen, um zwischen den verschiedenen Möglichkeiten zu entscheiden.

Der eine von uns (H. Becker) hat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken.

Charlottenburg, Oktober 1930.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Eine γ-Strahlung des Poloniums.

Von **W. Bothe** und **H. Becker** in Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Oktober 1930.)

Es wurde eine harte γ-Strahlung des Poloniums nachgewiesen. Die Möglichkeit ihrer Entstehung durch Selbstanregung des zerfallenden Po-Kerns wird diskutiert.

1. Nachweis der Strahlung. Bei Versuchen mit einer sehr empfindlichen Anordnung zur Messung von γ-Strahlen bemerkten wir, daß einige Poloniumpräparate eine deutliche Strahlung von hohem Durchdringungsvermögen aussandten (siehe die vorstehende Arbeit*, Ziff. 4). Die Strahlung wurde auf ihre Eigenschaften und ihren Ursprung untersucht.

Hierzu dienten zwei Präparate, deren Entstehungsgeschichte die folgende war. Aus alten Emanationsröhrchen war das Ra D + E + F herausgelöst und nach bekannten Vorschriften elektrolytisch als Superoxyd auf Platin abgeschieden worden. Nach Ablösen des Niederschlags war auf der Elektrode eine beträchtliche Menge Polonium zurückgeblieben. Durch langes Erhitzen mit rauchender Salpetersäure konnte der größte Teil des Poloniums, etwa 11 Millicurie, vom Platin abgelöst und auf Silber wieder abgeschieden werden. Auf der Platinelektrode waren rund 2 Millicurie geblieben. Die hier zu beschreibenden Untersuchungen begannen erst drei Monate nach Herstellung der Präparate.

Zunächst wurde mit dem größeren der beiden Präparate (Silber) eine Absorptionskurve der Strahlung aufgenommen. Die Anordnung war die a. a. O. Ziff. 1 beschriebene. Das Präparat befand sich in 2,6 cm Abstand von dem Spitzenzähler, dessen empfindlicher Bereich 5 cm Durchmesser hatte. Die Absorptionsschichten aus Blei wurden auf den Zähler gelegt. Die erhaltene Absorptionskurve zeigt Fig. 1 („Ra F"). Die Platinelektrode gab eine schwächere Strahlung, welche aber innerhalb der Meßfehler dieselbe Absorptionskurve hatte.

Da wir gerade nach einer durch α-Strahlen erregten γ-Strahlung suchten, lag die Vermutung nahe, daß die beobachtete Strahlung eine Sekundärstrahlung aus der Unterlage des Poloniums war. Indessen zeigte sich, daß die α-Strahlen des Po in Silber keine merkliche sekundäre γ-Strahlung zu erzeugen vermögen (a. a. O.). Damit entfiel diese Möglichkeit.

* ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930.

Weiter konnte der Verdacht bestehen, daß die Strahlung von radioaktiven Verunreinigungen des Poloniums herrührte. Als solche kam nach dem Ursprung der Präparate in erster Linie Ra D in Betracht. Jedoch zeigte der einerseits mit β-, andererseits mit γ-Strahlen ausgeführte Vergleich mit einem geeichten Ra D-Präparat, daß die beiden Po-Präparate höchstens $^1/_{100}$ des Ra D-Gehalts besaßen, welcher zur Erklärung ihrer γ-Strahlung angenommen werden müßte. Zudem ist die γ-Strahlung des Ra D viel weicher als die fragliche Strahlung, wie die in Fig. 1 eingetragene Absorptionskurve („Ra D") zeigt.

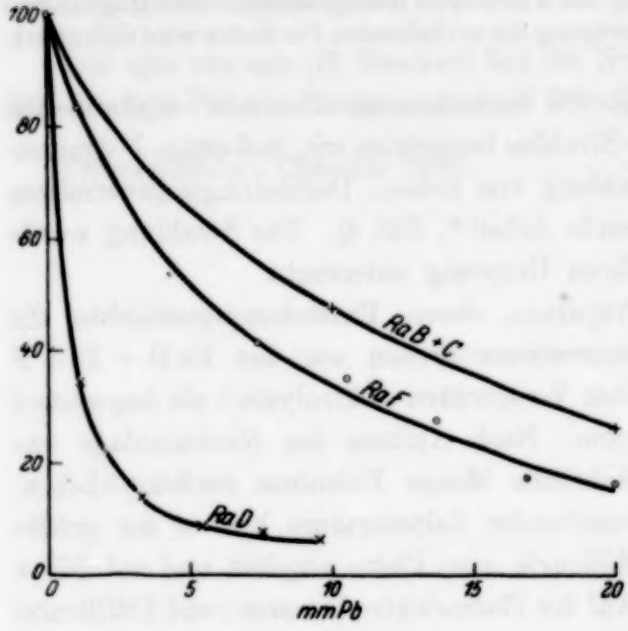


Fig. 1.

Von bekannten radioaktiven Substanzen konnten weiter nur noch Radium und Mesothor + Radiothor als Verunreinigung in Betracht kommen. Die γ-Strahlung des Radiums (d. h. des Ra B + C) hat eine Absorbierbarkeit, welche nicht allzu sehr verschieden ist von derjenigen der fraglichen Strahlung (Fig. 1, „Ra B + C"), und die γ-Strahlung des Ms Th + Ra Th ist ihr wiederum ähnlich. Daher schien es geboten, dieser Möglichkeit nachzugehen, obwohl diese Substanzen nicht anders als durch einen merkwürdigen Zufall in unsere Präparate hätten geraten können.

Wenn die fraglichen γ-Strahlen vom Ra B + C herrührten, so hätten auch die α-Strahlen des Ra C' vorhanden sein müssen, denn diese Elemente mußten im Gleichgewicht miteinander sein. Aus dem Radiumäquivalent der γ-Strahlung war die danach zu erwartende Zahl der α-Teilchen zu berechnen. Da nun die α-Strahlen des Ra C' eine um 3 cm größere Reichweite haben als die des Po (7 gegenüber 4 cm), sollten sie sich nach Abbremsung der Po-α-Strahlen nachweisen lassen. Der Versuch wurde mit der früher für Atomzertrümmerungsversuche benutzten Anordnung ausgeführt*. Sie bestand im wesentlichen aus einem Geiger-Klempererschen Zähler, vor dessen Fenster in einiger Entfernung das stärkere der beiden Po-Präparate

* ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930.

gebracht wurde; zwischen Präparat und Zähler wurden abgestufte Absorptionsfolien eingeschaltet. Bei einer gesamten Absorptionsschicht von 5,8 cm Luftäquivalent wurden 59 Ausschläge pro Minute gezählt; mit wachsender Absorptionsschicht gingen die Ausschläge zurück, um bei etwa 16 cm Luft zu verschwinden. Dies ist die bekannte Reichweite der „natürlichen H-Strahlen", welche von dem Präparat ausgingen. Die Zahl der zu erwartenden α-Teilchen des RaC′ betrug 600 pro Minute. Diese waren sicher nicht vorhanden. Damit scheidet als mögliche Verunreinigung nicht nur Ra aus, sondern auch MsTh + RaTh, für welches die Verhältnisse ganz ähnlich liegen; die α-Strahlen des ThC′ haben sogar 8,6 cm Reichweite.

Wenn man nicht ein bisher unbekanntes Radioelement annehmen will, so bleibt nur die Möglichkeit, daß das Polonium selbst die γ-Strahlen aussendet*. Dann muß aber dargetan werden, daß die Intensität der γ-Strahlen proportional dem Po-Gehalt eines Präparates ist. Daher wurden die beiden Präparate zweimal in größerem Zeitabstand mit einem kleinen Radiumpräparat verglichen (vgl. a. a. O. Ziff. 5). Ein weiterer Radiumvergleich wurde an einem dritten, reinen Po-Präparat „Ph" ausgeführt, welches ganz anderen Ursprungs war als die unseren**. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle. Die Proportionalität zwischen γ-Strahlung und Po-Gehalt ist durchaus zufriedenstellend, wenn man die geringen Intensitäten berücksichtigt. Der zeitliche Abfall der γ-Intensität zeigt wiederum, daß die γ-Strahlung nicht von Verunreinigungen durch die oben erwähnten langlebigen Substanzen herrühren kann. Als wahrscheinlichsten Wert für das Radiumäquivalent der von 1 Millicurie Po ausgesandten γ-Strahlung bei Filterung durch etwa 2 mm Zink möchten wir $6{,}6 \cdot 10^{-6}$ mg Ra ansehen.

Präparat	Millicurie	mg Ra-Äquivalent $\cdot 10^6$	$\frac{\text{mg Ra-Äquivalent}}{\text{Millicurie}} \cdot 10^6$
Silber	6,84	46,7	6,8
Silber	4,48	28,2	6,3
Platin	1,41	10,2	7,2
Platin	0,79	5,2	6,6
Ph	0,61	4,2	6,8

* Vor längerer Zeit haben Russell und Chadwick eine *weiche* Strahlung des Poloniums beobachtet, welche sich nicht magnetisch ablenken ließ, und die sie daher als γ-Strahlung deuteten (Phil. Mag. **27**, 112, 1914). Es scheint jetzt sicher zu sein, daß es sich dabei um H-Strahlen gehandelt hat, die damals noch nicht bekannt waren (W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928; I. Curie u. F. Joliot, C. R. **189**, 1270, 1929).

** Herr Dr. Philipp hatte die große Freundlichkeit, uns das Präparat für die Messung zur Verfügung zu stellen.

2. Deutung der Strahlung. Die Zahl der γ-Strahlen pro Zeiteinheit von 1 mg (Ra ... RaC) ist größenordnungsmäßig dieselbe wie die Zahl der α-Strahlen von 1 Millicurie Po. Daher ergibt sich aus der Intensität der Po-γ-Strahlen, daß ein γ-Strahl auf rund 10^5 zerfallende Po-Atome kommt. Dies könnte so gedeutet werden, daß Po dual zerfällt mit einem Abzweigungsverhältnis $\sim 10^{-5}$ für den γ-strahlenden Zweig. Eine solche Auffassung findet in anderen Erscheinungen keine Stütze. Näher liegt die Annahme, daß die γ-Strahlung keinen wesentlichen Zug des Poloniumzerfalls, sondern eine gelegentliche Begleiterscheinung des gewöhnlichen α-Zerfalls darstellt. Man kann sich vorstellen, daß eine Wahrscheinlichkeit $\sim 10^{-5}$ besteht, daß das α-Teilchen beim Verlassen des Kernes einen weiteren Kernbestandteil auf ein höheres Energieniveau hebt; es bleibt dann ein angeregter RaG- (Pb-) Kern zurück, welcher unter Ausstrahlung in den Grundzustand übergeht. Das α-Teilchen würde dabei eine um das entsprechende $h\nu$ geringere Energie erhalten als gewöhnlich, das Geschwindigkeitsspektrum der Po-α-Strahlen sollte also auf der langsamen Seite der Hauptlinie einen (oder mehrere) Satelliten von der Intensität $\sim 10^{-5}$ der Hauptlinie aufweisen. Nach der Härte der γ-Strahlen zu urteilen, sollte der Abstand erheblich sein, so daß es nicht aussichtslos scheint, danach zu suchen.

Diese Auffassung wird wahrscheinlich gemacht durch Versuche von Rosenblum*, sowie Rutherford und Mitarbeitern**, welche bei den α-Strahlen des RaC, ThC und AcC eine sogar ziemlich komplizierte Feinstruktur aufdeckten. Gamow*** hat kürzlich eine Deutung dieser Versuche gegeben, welche ganz im Sinne der obigen Vorstellung liegt, und sie an Hand der bekannten γ-Wellenlängen des ThC zahlenmäßig belegen können.

Rosenblum und Rutherford haben auch bei den Po-α-Strahlen nach einer Feinstruktur gesucht, jedoch ohne Erfolg. In der Tat ist die von uns vermutete Linie so schwach, daß sie bei diesen Versuchen noch nicht gefunden werden konnte.

Der eine von uns (H. Becker) hat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken.

Charlottenburg, Oktober 1930.

---

* S. Rosenblum, C. R. **190**, 1124, 1930.

** E. Rutherford, F. A. B. Ward u. C. E. Wynn-Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 211, 1930.

*** G. Gamow, Nature **126**, 397, 1930.

Messung der Lichtemission von Alkalihalogenidphosphoren.

Von **Walter Bünger** in Göttingen.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1930.)

Außer den in der Zusammenfassung genannten Ergebnissen enthält die Arbeit ausführliche Angaben darüber, wie man für die breite Bande einer Fluoreszenzemission sowohl spektrale Verteilung wie Gesamtenergie mit Hilfe einer lichtelektrischen Zelle messen kann.

§ 1. Nach den Messungen von Hilsch, Pohl und Smakula sind in der ersten ultravioletten Absorptionsbande einfacher Ionengitter der Größenordnung nach 100% der eingestrahlten Lichtenergie primär in chemische Energie umgewandelt*. Ihr folgt eine Wärmewirkung als Sekundärreaktion. Aus Ionen aufgebaute Mischkristalle mit winzigen Konzentrationen der einen Komponente haben ultraviolette Absorptionsspektra von sehr ähnlichem, meist noch einfacherem Bau als die reinen Grundmaterialien**. Bei diesen Mischkristallen hingegen ist der Mechanismus der Lichtabsorption ein anderer. In der kurzwelligen Bande wird Fluoreszenz und Phosphoreszenz erregt, in der langwelligen hingegen nur Fluoreszenz. In der vorliegenden Arbeit wird nun die Frage untersucht, welcher Bruchteil der eingestrahlten Energie in beiden Fällen wieder als Licht vorausgabt wird.

§ 2. Methode. Das Prinzip der Messung ist einfach. Man strahlt auf einen Kristall eine bestimmte, in beliebigen Einheiten gemessene Energie, ermittelt den absorbierten Bruchteil und mißt gleichzeitig (Fluoreszenz) oder später (Phosphoreszenz) die wieder ausgestrahlte Energie mit demselben Maß. Das Verhältnis beider Energien ist der energetische Nutzeffekt. Für den ersten Teil der Messung hat man monochromatische Strahlung herzustellen und ihre Energie mit der Thermosäule zu messen. Den absorbierten Bruchteil bestimmt man durch besonders auszuführende Absorptionsmessungen, oder man sorgt durch geeignete Wahl der Kristalle für eine vollständige Absorption des eingestrahlten Lichtes.

Schwierig hingegen ist der zweite Teil, die Messung der Emission. Diese geht allseitig in den Raum und kann praktisch nur in einem sehr kleinen Raumwinkel ausgenutzt werden. Daher genügt die Empfindlich-

---

* A. Smakula, ZS. f. Phys. **59**, 603, 1930; R. Hilsch u. R. W. Pohl, ebenda **57**, 145, 1929; **64**, 606, 1930.

** R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927; A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927; M. Forro, ebenda **58**, 613, 1929.

keit der Thermosäule nicht mehr. Es bleibt nur die Photozelle, die ihrerseits an die Thermosäule anzuschließen ist. Das ist im Falle monochromatischer Emission einfach. Doch handelt es sich bei den Alkalihalogenidphosphoren meist um ein breites Emissionsbandensystem, das sich mit der spektralen Empfindlichkeitskurve der Photozelle überlagert. Infolgedessen kann man das Emissionslicht erst nach spektraler Zerlegung mit einer Photozelle bekannter spektraler Verteilung ausmessen. Dies Verfahren ist zwar mühsam, aber überall im Empfindlichkeitsbereich der Photozelle anwendbar. Trotzdem kann man die Untersuchung der Phosphoreszenz nicht an jedem beliebigen Phosphor ausführen. Denn die als Phosphoreszenz gespeicherte Lichtsumme muß in Hinsicht auf die Elektrometerisolation in nicht allzu langer Zeit aus dem Kristall herausgeholt werden. Der Kristall muß „ausgeheizt" werden. Dabei darf die Erwärmung die spektrale Verteilung nicht merklich ändern. Aus diesem Grunde mußte zunächst in einer Vorarbeit aus der beträchtlichen Zahl der Alkalihalogenidphosphore ein Phosphor herausgesucht werden, der in dem in Frage kommenden Temperaturintervall eine temperaturunabhängige Emissionsverteilung besitzt. Erwünscht war ferner eine einfach gestaltete Emissionskurve, damit man bei der lichtelektrischen Photometrierung der Emissionsbande nicht zu schmale Intervalle brauchte. Außerdem sollte die Emissionsbande bequem zur Empfindlichkeitsverteilung der Photozelle liegen, d. h. die Empfindlichkeit der Photozelle sollte in dem Bereich der Bande möglichst konstant sein. In der Dissertation von W. von Meyeren* ist in dem Tl-haltigen KCl-Phosphor ein Kristall gefunden, der diesen drei Ansprüchen genügt. Er besitzt im Ultravioletten eine Absorptionsbande mit glatter, glockenartiger Kurve mit einem Maximum bei 298 mμ und einer Halbwertsbreite von 32 mμ. Die Lage und Gestalt der Emissionsbande ist merklich temperaturunabhängig. Im Spektralbereich dieser Emissionsbande ist die lichtelektrische Empfindlichkeit einer Kaliumzelle leidlich konstant. Diese Emissionsbande Tl-haltiger KCl-Phosphore wird in dieser Untersuchung ausschließlich benutzt.

§ 3. Die Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist mit Maßangaben in Fig. 1 zusammengestellt. Sie besteht im wesentlichen aus drei voneinander unabhängigen Teilen. Sie werden hier der Reihe nach einzeln beschrieben.

Der erste Teil besteht aus einem Doppelmonochromator und dient zur spektralen Eichung der lichtelektrischen Photometerzelle Z, mit spektral

* W. v. Meyeren, ZS. f. Phys. **61**, 321, 1930.

doppelt zerlegtem Licht. Der lichtelektrische Strom dieser Zelle soll unabhängig von allen Lichtverlusten auf dem Wege vom Kristall K zur Zelle Z_1 in einem relativen Energie- bzw. Leistungsmaß geeicht werden. Zu diesem Zwecke kann der Kristallhalter mittels einer Schlittenführung Q gegen die Thermosäule Th* ausgewechselt werden.

Die Photozelle Z_1 ist der Thermosäule Th an Empfindlichkeit weit überlegen. Infolgedessen wird die Thermosäule mit der vollen Intensität des Doppelmonochromators bestrahlt, auf die Photozelle hingegen fällt

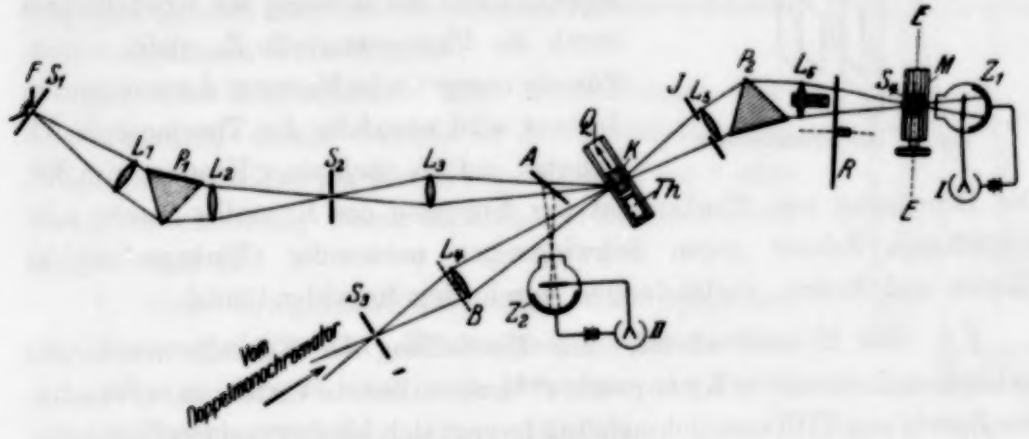


Fig. 1. Versuchsanordnung.

P_1 60- bzw. 30°-Steinsalzprisma. P_2 60°-Quarzprisma. L_1 und L_2 20 cm-Quarzlinsen. L_3—L_6 10 cm-Quarzlinsen, L_6 sitzt auf einem verschiebbaren Schlitten und kann nach Bedarf zur Scharfstellung des Eichlichtes in der Ebene E—E verschoben werden (nur zur Messung der spektralen Emissionsverteilung des Fluoreszenzlichtes). A Quarzplatte, die einen Bruchteil des erregenden Lichtes in die Vergleichsphotozelle Z_2 reflektiert. S_1—S_4 Spaltblenden, S_4 sitzt auf einem Mikrometerschlitten M und blendet aus dem in der Ebene E—E liegenden Spektrum des Kristallemissionslichtes einen Bereich Δx aus (x = Stellung der Blende). B seitlich einschiebbare Siebblende zur Lichtschwächung auf 4,17 %. R seitlich einschiebbare Sektorscheibe zur weiteren Lichtschwächung auf $^1/_{200}$. I Irisblende dient zur Begrenzung eines definierten Raumwinkels. F Funkenstrecke (Elektroden aus Al, Zn und Cd, Resonanztransformator mit 2 kVA-Primärleistung, sekundär $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ Farad). Q verschiebbarer Schlitten mit Anschlägen zur Auswechslung von Kristall und Thermosäule. K Kristallhalter. Th Thermosäule. Z_2 Vergleichsphotozelle, sie mißt in relativem Maße die monochromatische, zur Erregung eingestrahlte Lichtenergie. Z_1 Photozelle in mit P_2O_5 getrocknetem Zinkblechkasten, verbunden mit dem Quadrantelektrometer I. II Einfadenelektrometer.

das Licht erst nach starker Schwächung durch eine eingeschobene Siebblende B und einen rotierenden Sektor R. Der Kristallhalter K besteht aus einem U-förmig gebogenen elektrisch heizbaren Blech, s. Fig. 2. Der Zusammenhang zwischen Heizstromstärke und Temperatur ist einmal mit einem Thermoelement in einem angebohrten Kristall ermittelt worden.

Der zweite Teil von K bis Z_1 dient zur Messung des Kristallemissionslichtes in einem bekannten, durch die Irisblende I begrenzten Raumwinkel. Das Spektrum der Kristallemission liegt in der Ebene E—E. Zur Messung der Energieverteilung wird ein in dieser Ebene verschiebbarer etwa 0,5 mm breiter Spalt S_4 eingesetzt. Zur Messung der Gesamtemission tritt an die

Stelle des Spaltes eine die ganze Breite der Emissionsbande umfassende Blende*.

Der dritte Teil der Meßanordnung von F bis K dient zur Erzeugung von monochromatischem Licht zur Erregung des Kristalls. Dies Licht fällt unter einem Einfallswinkel von 30° auf den Kristall auf. Daher beträgt der Winkel zwischen dem Strahlenbündel des erregenden und dem Strahlenbündel des Emissionslichtes 150°. Also kann das erregende Licht die Messung des Kristallichtes durch die Photometerzelle Z_1 nicht stören. Für die energetische Messung des erregenden Lichtes wird ebenfalls die Thermosäule Th benutzt, jedoch nach einer Kippung um 30°. Die Benutzung von Funkenlicht zur Erregung des Kristalles macht sehr sorgfältigen Schutz gegen Schwingungen notwendig (Einkapselung in Kästen und Rohre, Verbindungen durch Megohmwiderstände).

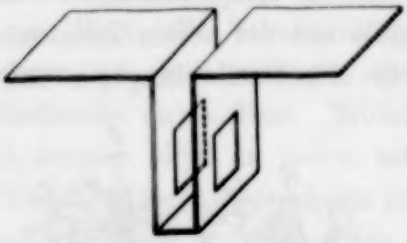


Fig. 2. Der Kristallhalter.

§ 4. Das Kristallmaterial. Zur Herstellung der Kristalle wurde das im hiesigen Institut von Kyropoulos** ausgearbeitete Verfahren verwendet. Der Zusatz von TlCl zum Schmelzfluß bewegt sich bei den von mir benutzten Kristallen in der Größenordnung von 0,015 bis 1,4 Mol-%. Bei der kleinsten Konzentration, also 0,015 Mol-% im Schmelzfluß hat der Phosphor noch das einfache, zuerst von Hilsch gemessene und seither oft bestätigte Absorptionsspektrum.

Bei den mittleren Konzentrationen, etwa 0,2 Mol-% im Schmelzfluß, zeigt die kurzwellige Absorptionsbande bereits die von W. Koch*** aufgefundene Verbreiterung. Man findet ein Bild dieser Bande bei dieser Konzentration in Fig. 13 dieser Arbeit.

Bei den höchsten Konzentrationen endlich (Größenordnung 1 Mol-% im Schmelzfluß) ist von der einfachen, ursprünglich von Hilsch gefundenen Gestalt der kurzwelligen Absorptionsbande nichts mehr zu erkennen. Statt ihrer erhält man unterhalb 220 mμ ein breites, ins

---

* Die anfangs benutzten käuflichen Thermosäulen eigneten sich wegen unzureichender Kontakte nicht für Messungen mit Funkenlicht. Herr K. Sauer hat im hiesigen Institut eine geeignete Thermosäule gebaut und mir freundlichst zur Verfügung gestellt.

** S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 308, 1926; ZS. f. Phys. **63**, 849, 1930.

*** W. Koch, ZS. f. Phys. **57**, 638, 1929, Fig 4c. Koch gibt im Gegensatz zu meinen Angaben als Konzentrationen die Molprozente TlCl im Kristallgitter und nicht im Schmelzfluß an.

Schumanngebiet ansteigendes Absorptionsbandensystem*. Die Fig. 3 gibt ein Beispiel. Die Messung bei diesen hohen Konzentrationen kann nur noch an dünnen, zwischen Quarzplatten gepreßten Schichten ausgeführt werden. Die Konzentrationsangaben werden daher besonders unsicher. Wegen der Einfachheit ihrer Absorptionsspektra hätte ich die Untersuchung gern auf die Phosphore der kleinsten Konzentration beschränkt. Für die Untersuchung des Fluoreszenznutzeffektes wäre das ohne weiteres möglich gewesen. Bei der Phosphoreszenz hingegen gelangt man erst bei höheren Konzentrationen zu gut meßbaren Nutzeffekten.

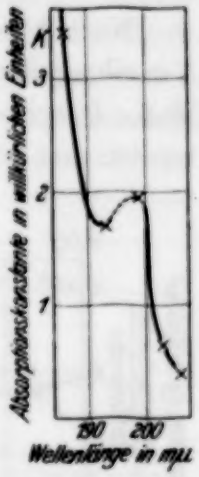


Fig. 3. Absorptionsspektrum eines Phosphors bei etwa 1 Mol.-% Tl Cl-Zusatz.

§ 5. Das Meßverfahren. Das Meßverfahren trägt verschiedenen, durch technische Äußerlichkeiten bedingten Schwierigkeiten Rechnung. Es wird am besten durch Beschreibung einer Meßreihe erläutert. Diese gliedert sich in

1. eine energetische Messung der spektralen Emissionsverteilung der Fluoreszenz unterhalb von $\lambda = 400\,\mathrm{m}\mu$ (sie gilt nach von Meyeren gleichzeitig für die Phosphoreszenz);

2. einen Vergleich der eingestrahlten und der emittierten Energie sowohl bei der Fluoreszenz wie bei der Phosphoreszenz.

Die Messung der spektralen Emissionsverteilung beginnt mit einer Eichung der lichtelektrischen Zelle Z_1 in Fig. 1. Bei den anfänglich benutzten Zellen zeigte die Empfindlichkeitsverteilung längs der Kaliumoberfläche lokale Abweichungen. Diese waren äußerst störend, da bei der später folgenden Messung des Emissionslichtes die verschiedenen Wellenlängen auf verschiedene Gebiete der Kaliumoberfläche fallen. Der Zufall führte mich zu einer sehr einfachen Vermeidung dieser Schwierigkeit. Ich brauche meine Photozelle nur am Morgen des Beobachtungstages etliche Minuten mit dem weißen Licht meiner Zimmerlampe zu bestrahlen. Dann erhalte ich für die verschiedenen Stellen der Kaliumoberfläche die gleiche, in Fig. 4 dargestellte glatte Empfindlichkeitsverteilung. Der Endspalt des Doppelmonochromators wird scharf auf den leeren Kristallhalter abgebildet, Siebblende B und Sektor R in den Strahlengang geschoben. Dann wird das Eichlicht etliche Sekunden freigegeben und die pro Zeit-

* Dieser Einfluß der Konzentration erinnert stark an den von Frl. Forro gefundenen Einfluß der Temperatur auf Lage und Gestalt der Absorptionsbanden in Alkalihalogenidkristallen. ZS. f. Phys. **56**, 235, 1929.

einheit erfolgende Elektrometeraufladung Q gemessen. Darauf wird die Siebblende entfernt, der leere Kristallhalter durch die Thermosäule ersetzt und aus dem Dauerausschlag des Thermosäulengalvanometers die pro Sekunde eingestrahlte Energie abgelesen.

Der Quotient Elektrometerladung pro eingestrahlte Lichtenergie wird fortan als Photozellenempfindlichkeit $E(\lambda)$ bezeichnet. Diese ist für den benutzten Spektralbereich in Fig. 4 dargestellt.

Nach Abschluß der Photozelleneichung folgt die Messung der spektralen Verteilung der Energie des Fluoreszenzlichtes $w_\lambda = L(\lambda)\, d\lambda$ in relativem Maß. Dabei werden zunächst nur Elektrizitätsmengen gemessen und diese werden erst am Ende in Lichtenergien umgerechnet. Bei Einstellung der

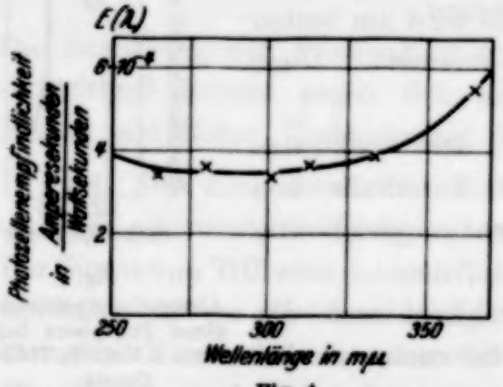


Fig. 4.

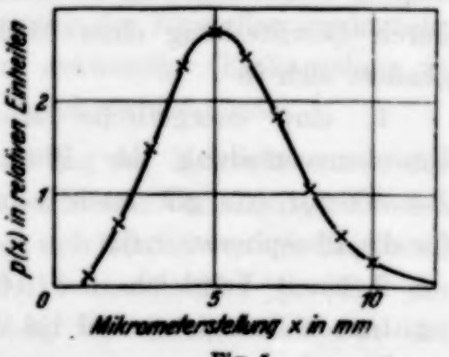


Fig. 5.

Fig. 4. Division des bei der Wellenlänge λ beobachteten Photostromes durch $E(\lambda)$ gibt die in die Photozelle pro Sekunde eingestrahlte Lichtenergie in Wattsekunden.

Fig. 5. Die Ordinate $p(x)$ gibt, mit dx multipliziert, in relativem Maß die Elektrizitätsmengen Q_1, die das im Wellenlängenintervall dx vom Kristall ausgehende, in die Photozelle fallende Licht auslöst.

Spaltblende S_4 (Mikrometerschlittenstellung x) wird zunächst ein bestimmter Spektralbereich des Emissionslichtes ausgesondert. Der rotierende Sektor R wird aus dem Strahlengang entfernt, der Kristall zur praktischen Ausschaltung der Phosphoreszenz auf 50° erwärmt und monochromatisch mit Funkenlicht (z. B. 198 mμ) erregt. Das Funkenlicht ist zeitlich inkonstant. Infolgedessen schaltet man den Funken so lange ein, bis die Vergleichsphotozelle Z_2 durch ihre Elektrometerladung Q_2 die Einstrahlung einer bestimmten, zur Erregung des Kristalls benutzten Lichtenergie w_0 anzeigt. Während der Bestrahlung ist auch die Photozelle Z_1 enterdet. Am Schluß der Bestrahlung zeigt ihr Elektrometer I die Elektrizitätsmenge Q_1 an. Diese Elektrizitätsmenge Q_1 dividieren wir durch Δx, die im Mikrometermaß (mm) gemessene Breite des Spektralintervalls. Der Quotient $Q_1/\Delta x$ wird mit $p(x)$ bezeichnet. $p(x)$ wird für die verschiedenen Mikrometer-

stellungen x längs der ganzen Breite des Emissionsspektrums ermittelt. So erhält man die in Fig. 5 dargestellte Kurve. In ihr bedeutet $p(x)$ einen Faktor, der, mit der Intervallbreite Δx multipliziert, die Elektrizitätsmenge Q_1 angibt, die das im Spektralintervall Δx vom Kristall ausgehende Licht in der Photozelle auslöst. Gesucht wird jedoch nicht die Kurve $p(x)$, sondern $p(\lambda)$. Dazu muß man 1. die Mikrometerskale x des Spaltes S_4 in Wellenlängen umeichen. Dies geschieht mit Hilfe der Kurve Fig. 6. 2. muß man (wegen der Änderung des Dispersionsmaßstabes) die Ordinaten $p(x)$ mit dem Differentialquotienten $dx/d\lambda$ multiplizieren. Das Ergebnis, die Kurve $p(\lambda)$, findet sich in Fig. 7. Die Kurve 7 endlich wird

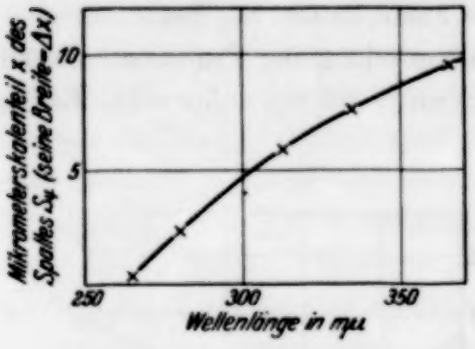


Fig. 6.

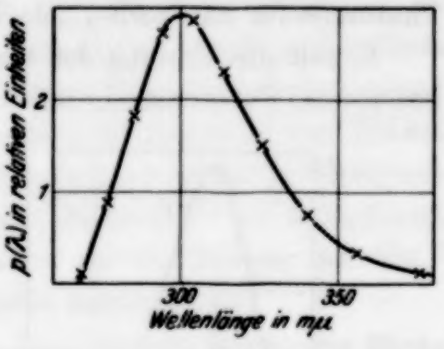


Fig. 7.

Fig. 6. Zur Eichung des Mikrometerschlittens.

Fig. 7. Die Ordinate $p(\lambda)$ gibt, mit $d\lambda$ multipliziert, in relativem Maß die Elektrizitätsmenge Q_1, die das im Intervall $d\lambda$ vom Kristall ausgehende, in die Photozelle fallende Licht auslöst.

durch die aus Fig. 4 bekannte spektrale Empfindlichkeitsverteilung $E(\lambda)$ der Photozelle Z_1 dividiert. Diese Division liefert die Kurve in Fig. 8. Sie gibt die gesuchte Verteilung der ausgestrahlten Energie des Fluoreszenzlichtes $w_a = L(\lambda)\,d\lambda$ in relativem Maß. Sie ist weitgehend flächengleich mit der von W. von Meyeren und in der Form sehr ähnlich, aber etwas breiter. Das Maximum liegt etwa 8 mμ langwelliger, entsprechend der höheren Temperatur. W. von Meyeren und ich haben beide in engster Fühlungnahme versucht, herauszufinden, wie die Unterschiede zu erklären sind. Es ist uns nicht gelungen. Ich habe insbesondere als Fehlerquelle meine relativ große Spaltbreite (0,5 mm) diskutiert. Unter der Annahme der gleichen Intensitätsverteilung über den vorderen Spalt S_k (ebenfalls 0,5 mm breit) ergibt eine genauere Rechnung

$$L(x) = \frac{Q_1(x)}{E(x)} - \frac{d^2}{6}\,\frac{\frac{dE(x)}{dx}\,\frac{dL(x)}{dx}}{E(x}\,.$$

Die Bezeichnungen sind dieselben wie oben, d ist die Spaltbreite in Millimetern. Nach numerischer Rechnung ist das Korrektionsglied in allen Fällen zu vernachlässigen. Dies habe ich auch durch eine direkte Messung bestätigt, indem ich eine Spaltbreite von 0,8 mm benutzte. Die Halbwertsbreite war genau wie bei der ersten Messung 44 mμ und das Maximum um 1 mμ verschoben. Als weitere Fehlerquelle käme ein Lichtverlust durch seitliche Ablenkung in Frage. Er war jedoch nicht vorhanden. von Meyeren hat besonders sorgfältig seine Gradationskurven geprüft. Wir haben Kristalle ausgetauscht. Es ist uns trotzdem nicht gelungen, die Unterschiede aufzuklären. Immerhin ist dies mehr ein Schönheitsfehler, der wegen der günstigen Lage der Emissionskurve zur Empfindlichkeitsverteilung der Photozelle für das vorliegende Problem keine Bedeutung hat.

Soweit die Messung der spektralen Verteilung der Emission. Sie läßt bewußt das Emissionslicht mit Wellenlängen > 400 mμ außer acht. Es folgt

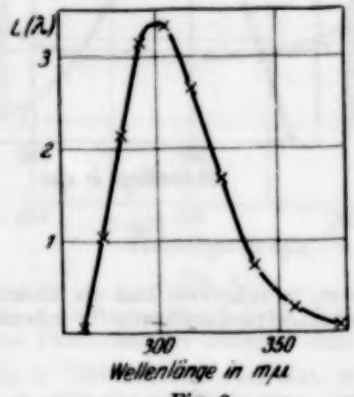


Fig. 8.

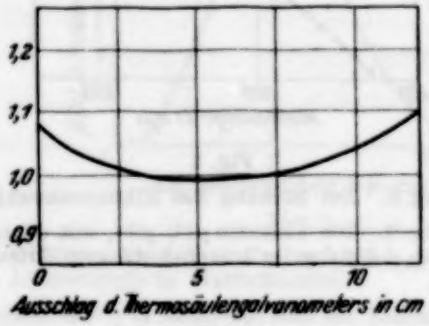


Fig. 9.

Fig. 8. Die Ordinate $L(\lambda)$ gibt, mit $d\lambda$ multipliziert, in relativem Maß die im Wellenlängenintervall $d\lambda$ vom Kristall zur Photozelle gestrahlte Fluoreszenzlichtenergie.

Fig. 9. Zur Eichung der ballistischen Ausschläge der Thermosäule bei 3 Sekunden Einstrahlungszeit. Die Ordinate gibt einen Faktor, mit dem die ballistischen Ausschläge des Thermosäulengalvanometers multipliziert in ein relatives Energiemaß übergehen. Man beachte die Ordinatenverkürzung.

jetzt ein Beispiel für die Messung des Nutzeffektes, und zwar zunächst für den Fall der Fluoreszenz. Die Fluoreszenz wird wiederum mit Funkenlicht erregt. Das Funkenlicht ist zeitlich wenig konstant. Infolgedessen kann man die pro Sekunde eingestrahlte Lichtenergie in Watt nicht mit Dauerausschlägen des Thermosäulengalvanometers messen. Es kommen statt dessen ballistische Ausschläge bei drei Sekunden Einstrahlungszeit (Metronomschläge) zur Anwendung. Aus diesen ballistischen Ausschlägen muß man dann mit einer in Fig. 9 abgedruckten Eichkurve die pro Sekunde eingestrahlte Energie W_e in Watt entnehmen. (Zur Herstellung dieser Eichkurve wurde monochromatisches Licht der Hg-Lampe in bekanntem

lichtelektrisch kontrolliertem Betrage durch Blenden geschwächt und je drei Sekunden lang in die Thermosäule eingestrahlt.) Um die Meßgenauigkeit zu erhöhen, mißt man die eingestrahlte Energie in Watt nicht mit der Thermosäule, sondern mit der Vergleichszelle Z_2 während der Bestrahlung. Zu diesem Zwecke muß die bisher ungeeichte Zelle Z_2 eine Eichung erhalten. Man hat einen Faktor A_2 zu bestimmen, der, mit der Elektrizitätsmenge Q_2 multipliziert, die auf den Kristall eingestrahlte Lichtenergie W_e in Wattsekunden angibt. (Bei seiner Bestimmung hat man die Reflexionsverluste an der Kristalloberfläche einzubeziehen.).

Die durch diese Einstrahlung angeregte Emission wird ebenfalls nicht mit einer Thermosäule, sondern mit der Photozelle Z_1 gemessen. Wäre entweder die Emission monochromatisch oder die Empfindlichkeit der Photozelle Z_1 unabhängig von der Wellenlänge, so würde die Aufgabe einfach sein. Man hätte analog zu A_2 nur einen Faktor A_1 zu bestimmen, der, mit der Elektrizitätsmenge Q_1 multipliziert, die gesamten vom Kristall ausgestrahlten Wattsekunden liefert. In Wirklichkeit haben jedoch sowohl die Emission wie die Empfindlichkeit der Photozelle eine komplizierte spektrale Verteilung. Man hat infolgedessen auf die Kurven der Fig. 7 und 8 zurückzugreifen und sie folgendermaßen anzuwenden:

Das einzelne Spektralintervall des Emissionslichtes löst in der Photozelle die Elektrizitätsmenge $p(\lambda)\, d(\lambda)$ aus. Ihr entspricht eine auf den Raumwinkel ω beschränkte Lichtenergie $\frac{p(\lambda)\, d\lambda}{E(\lambda)}$. Gesucht ist das Integral dieser Größe über die ganze Spektralbreite der Emissionsbande

$$\int \frac{p(\lambda)}{E(\lambda)}\, d\lambda. \tag{1}$$

Dies Integral ist auszuwerten. Das geschieht folgendermaßen.

Man ermittelt graphisch die Flächeninhalte F_7 und F_8 der Kurven in Fig. 7 und 8. Dabei geht man praktisch von der Kurve 8 in einem beliebigen Maßstab aus und berechnet mit der vor jeder Messung neu aufgenommenen absoluten Eichkurve Fig. 4 eine Kurve nach Art der Fig. 7. Den Quotienten F_7/F_8 multipliziert man mit der am Elektrometer Z_1 abgelesenen Elektrizitätsmenge Q_1. Das Ergebnis liefert uns in Wattsekunden die vom Phosphor innerhalb des Raumwinkels ω ausgestrahlte Lichtenergie. Durch Division mit dem Raumwinkel ω erhalten wir die ganze kugelsymmetrisch ausgestrahlte Energie des Fluoreszenzlichtes W_a. Endlich wird die ausgestrahlte Energie W_a durch die eingestrahlte Energie W_e dividiert. Der Quotient gibt den gesuchten Nutzeffekt η.

Messungen für den Nutzeffekt der Phosphoreszenz verlaufen ganz analog. Nur wird die ausgestrahlte Lichtenergie erst nach Schluß der Einstrahlung (etwa zwei Sekunden Dunkelpause) und der Ausheizung des Kristalls (vgl. § 2) gemessen (Meßdauer etwa eine Minute).

§ 6. Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bei der Fluoreszenz. Nach dem etwas umständlichen, in § 5 erläuterten Meßverfahren wurden zunächst rund 100 einzelne Nutzeffektsmessungen durchgeführt, um ein Bild von der Reproduzierbarkeit der Nutzeffektsmessungen zu erhalten. Dabei ergab sich folgendes:

1. Frisch gespaltene oder polierte Stücke ergeben innerhalb einer Meßreihe die geringsten Abweichungen (bis 3%).

2. Je häufiger eine Kristallfläche benutzt wird, desto größer werden die Schwankungen, während der Mittelwert ziemlich konstant bleibt.

3. Kristalle aus derselben Schmelze zeigen Abweichungen bis zu 30%. Im Durchschnitt ist der Quantennutzeffekt der Fluoreszenz unabhängig von der Konzentration etwa 50%.

4. Gespaltene Stücke zeigen häufig einen etwas höheren Nutzeffekt als polierte.

Die beste Konstanz und Reproduzierbarkeit erhält man danach an frisch gespaltenen Stücken. Diese sind im folgenden auch fast ausschließlich benutzt.

§ 7. Der Fluoreszenznutzeffekt abhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Untersucht wurden zwei Fragen: 1. Verhalten sich langwellige und kurzwellige Absorptionsbanden verschieden? 2. Wie verhalten sich die Teilintervalle einer Bande?

Das Ergebnis meiner sämtlichen, an verschiedenen Kristallen gemachten Messungen ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Vier dieser Meßreihen, geordnet nach steigender Konzentration, zeigt die Fig. 10. In allen vieren ist außerdem punktiert eine durch den Nullpunkt gehende Gerade und strichpunktiert eine weitere Gerade eingezeichnet. Bei den Kristallen niedrigster Konzentration fallen die Geraden zusammen. Die übrigen Meßreihen geben ähnliche Bilder. In allen Fällen sinkt der energetische Nutzeffekt mit steigender Frequenz. Im ganzen untersuchten Wellenlängenintervall streuen die Meßpunkte um eine Gerade. Dies sieht man besonders deutlich an den Kristallen hoher Konzentration. Im Grenzfall kleiner Konzentration geht die Gerade durch den Nullpunkt. Sie geht in die Gerade des Quantenäquivalentsatzes über. Für die grobe Abweichung der Punkte im Zwischengebiet von $\lambda = 210$ bis 240 mμ und bei Kristallen mit niedriger Konzentration, auch bei $\lambda = 186$ mμ läßt sich leicht eine Erklärung finden.

Tabelle 1.

Energetischer Nutzeffekt der Fluoreszenz, abhängig von der Konzentration und Wellenlänge des erregenden Lichtes. Beobachtungstemperatur 50° C.

TlCl-Gehalt in Mol-% im Schmelzfluß .	0,015	0,033	0,11	0,11	0,183	0,194	0,367	0,367*	0,92	0,92	1,83	1,83
Nutzeffekt in Quanten bei $\lambda = 250\,m\mu$	47	47	46,5	50	45	47,5	76	81,5	47	49	43,5	41,5 %
Schnittpunkt λ_0 der Geraden mit der Abszisse bei der Wellenlänge	0	0	0	− 12	0	+ 17	+ 30	+ 80	+ 55	+ 45	+ 120	+ 140 $m\mu$
	Energetischer Nutzeffekt											
Erregung durch die Wellenlänge $\lambda = 257\,m\mu$	—	36,1	36,2	42,5	37	37,6	64	65,5	39,6	40,8	37,8	34,5
250	39	39,2	38,6	41,8	37,5	39,6	63	68	39,1	42.1	36,3	34,5
232	—	—	—	—	—	—	—	—	14,2	—	10,2	13,2
226	—	—	—	—	—	—	—	—	4,8	14	11	20
219	—	—	—	9	—	—	36,5	48,5	25	34	27,8	25,7
214	—	19	20,6	—	—	—	49	50,5	30,3	34	26,4	24
210	—	31,5	32,8	32,8	31	32	49,5	51	30	34,6	25,6	21
206	—	32	31,5	32,5	29,4	32	49,5	47	29,8	33,6	25,2	20,7
203	31,6	33	33	34,5	29,4	32	49,5	—	29	34,1	23,1	19,6
199	33	32	32,8	36	29	29	49,5	—	28,5	31	22,3	18,4
193	30	30,5	31,5	36	29,2	22,6	47	—	25,7	29,6	20,8	18
186	—	24,5	20,6	25	26,2	5,2	43	—	26,4	29	24,4	20,5

* Diese Messung wurde bei einer Beobachtungstemperatur von 150° C gemacht.

Im Zwischengebiet ist die Absorption außerordentlich viel kleiner als in den Banden. Bei den ersten Absorptionsmessungen an schwach konzentrierten Kristallen hat Hilsch überhaupt keine Absorption feststellen können. Sicher ist die geringe noch vorhandene Absorption keine Fluoreszenzabsorption, sondern überwiegend eine von der Fluoreszenzerregung unabhängige *Fehl*absorption. Derartige Fehlabsorptionen müssen den

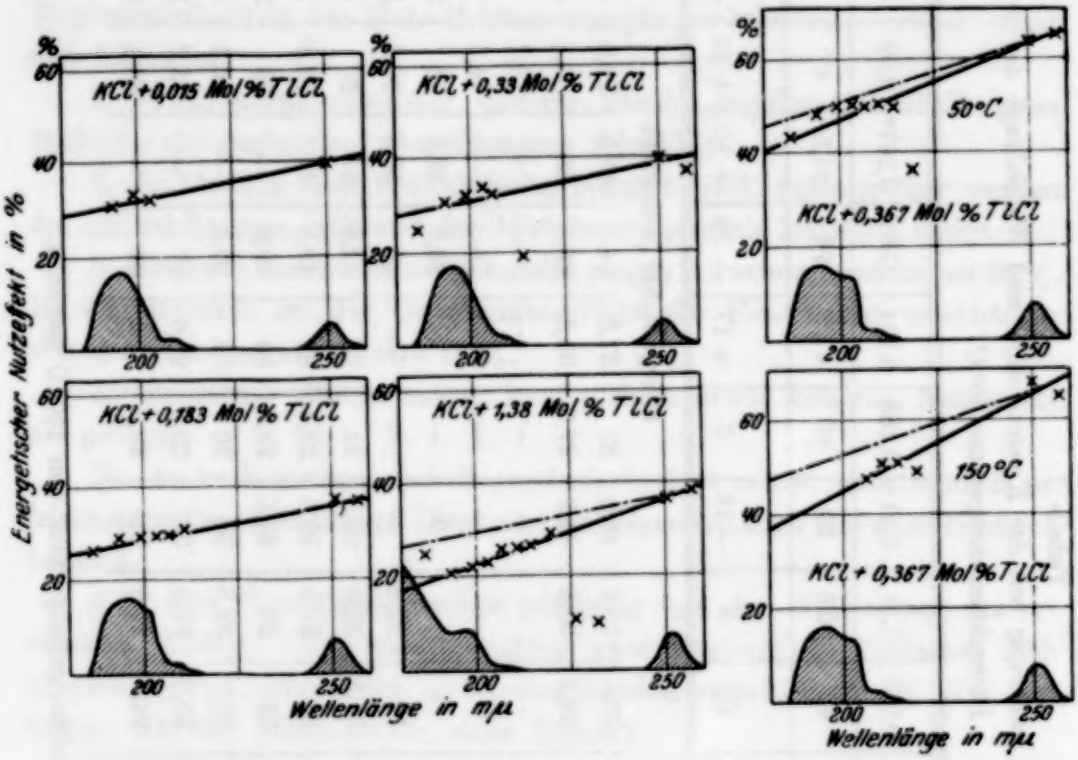


Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 10. Beispiele für den Nutzeffekt der Fluoreszenz. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf den Schmelzfluß. Die strichpunktierte Gerade —·—·— geht durch den Nullpunkt. Die schraffierten Kurven geben die zugehörigen Absorptionskonstanten in willkürlichen Einheiten.

Fig. 11. Der Einfluß der Temperatur auf den Nutzeffekt der Fluoreszenz. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf den Schmelzfluß, die strichpunktierte Gerade —·—·— geht durch den Nullpunkt. Die schraffierten Kurven geben die zugehörigen Absorptionskonstanten in willkürlichen Einheiten.

Nutzeffekt zu niedrig erscheinen lassen. Für diese Deutung spricht der Einfluß der Konzentrationsabhängigkeit. Bei hochkonzentrierten Kristallen mit prozentisch unerheblicher Fehlabsorption ist die Gerade am besten ausgeprägt. Bei ihm fällt selbst der Meßpunkt bei $\lambda = 219$ mμ noch auf die Gerade. Mit sinkender Konzentration weichen die Meßpunkte von der Geraden ab, bei der schwächsten Konzentration, schon bei $\lambda = 206$ mμ und bei $\lambda = 186$ mμ.

Weiterhin wächst die Steigung der Geraden mit steigender Konzentration. Nur im Grenzfall kleiner Konzentrationen geht sie in die Quantengerade über. Die Fehlabsorption des Grundmaterials rückt offenbar mit steigender Konzentration in Richtung längerer Wellen vor. Dies habe ich auch experimentell zu belegen versucht. Nach § 4, Anmerkung 2, besteht eine gewisse Ähnlichkeit in der Wirkung von Konzentrationssteigerung und Temperaturerhöhung. Ich habe daher für einen Kristall nacheinander zwei Kurven bei 50 und 150° C aufgenommen. Die Gerade bei 150° C ist deutlich vom Nullpunkt weggerückt (Fig. 11). Die Erhöhung bei $\lambda = 250\,\mathrm{m}\mu$ hängt mit der Verschiebung der Emissionsbande nach längeren Wellen in das Gebiet größerer Photozellenempfindlichkeit zusammen. Demnach verhalten sich beide Absorptionsbanden untereinander auch in ihren Teilintervallen gleich. Dies betone ich besonders, denn es ist bei der Phosphoreszenz ganz anders. Der Absolutwert des Fluoreszenznutzeffektes liegt vom energetischen Maß in Quantenzahlen umgerechnet etwa bei 50%. Systematische Unterschiede bei Kristallen verschiedener Konzentrationen sind nicht zu bemerken. Nutzeffekte um 50% sind die Regel. In Ausnahmefällen sind jedoch bis zu 80% der absorbierten Quanten als Fluoreszenz zum Vorschein gekommen.

§ 8. Untersuchung der Phosphoreszenz. Die von einem Phosphor aufgespeicherte Lichtenergie steigt nur anfänglich linear mit der eingestrahlten Lichtenergie. Späterhin nähert sie sich einem „Sättigungswert". Ein Vergleich der gespeicherten mit der eingestrahlten Lichtenergie, d. h. also eine Nutzeffektsmessung hat nur im Gebiet des linearen Anstiegs Sinn. Infolgedessen wurde zunächst für jeden untersuchten Phosphor die „Sättigungskurve" experimentell ermittelt, damit man hinterher bei der Nutzeffektsmessung sicher im Gebiet des linearen Anstiegs blieb. Bei den im folgenden angegebenen Nutzeffektsmessungen ist jede Messung aus drei bis vier Einzelmessungen gemittelt. Für die Reproduzierbarkeit der Messungen gilt das gleiche wie in § 6 für die Fluoreszenz Gesagte. Nur sind die Schwankungen der Einzelwerte bei der Phosphoreszenz im allgemeinen etwas größer als bei der Fluoreszenz bis 5%. Dies liegt aber wohl größtenteils an der Kleinheit der Ausschläge des Elektrometers I (störende Dunkelausschläge, durch Häufung der Beobachtungen unschädlich gemacht). Auffällig und reell sind dagegen die Schwankungen im Absolutwert bei verschiedenen Kristallstücken aus derselben Schmelze. Der Einfluß der Politur macht sich bei Phosphoreszenzmessungen viel stärker bemerkbar. Unterschiede im Verhältnis 1 : 2 sind durchaus nicht selten. In allen Fällen sinkt der Nutzeffekt gespaltener Stücke bei nachträglicher Politur. Im

Gegensatz zur Fluoreszenz ist zweifellos eine Konzentrationsabhängigkeit des Nutzeffektes vorhanden. Sie läßt sich aber wegen der starken Schwankungen nicht quantitativ feststellen. Der Nutzeffekt der Phosphoreszenz erreicht bei etwa 1 Molprozent Zusatz im Schmelzfluß seinen Höchstwert. Eine daran anschließende Abnahme nach höheren Konzentrationen hin ist jedoch noch fraglich, denn Einkristalle mit höheren Konzentrationen lassen sich schlecht aus dem Schmelzfluß ziehen.

Tabelle 2. Nutzeffekt der Phosphoreszenz abhängig von der Konzentration und der erregenden Wellenlänge.

Kristall	Energetischer Nutzeffekt (eingeklammert Quantennutzeffekt) in %					
Zusatz im Schmelzfluß in Mol-%	erregende Wellenlängen					
	λ = 186	193	199	203	206	210 mμ
0,11	0,46 (0,75)	1,22 (1,9)	0,99 (1,5)	0,915 (1,35)	0,49 (0,7)	0,18 (0,25)
0,183	0,71 (1,15)	1,35 (2,23)	1,19 (1,8)	1,12 (1,65)	0,56 (0,8)	0,29 (0,4)
0,183	0,9 (1.45)	1,86 (2,9)	1.36 (2,05)	1,32 (1,95)	0,74 (1,05)	0,29 (0,4)
0,367	1,83 (2,95)	2,66 (4,15)	2.38 (3,6)	2,31 (3.4)	1,61 (2,33)	0,75 (1,05)
0,92	2,35 (3,8)	3,45 (5,35)	2,92 (4,4)	2,98 (4,4)	1,88 (2,73)	0,79 (1,1)
1,38	1,27 (2,05)	1,93 (3,0)	1,79 (2,7)	2,06 (3,05)	1,82 (2,6)	0,71 (1,0)
1,83	2.05 (3,3)	1,67 (2,6)	1,33 (2,0)	1,73 (2,55)	1,43 (2,05)	0,64 (0,9)
1,83	2,57 (4,15)	2,56 (4,0)	2,02 (3,05)	2,13 (3,15)	1,65 (2,35)	0,82 (1,15)
1,83	1,74 (2,8)	1,87 (2,9)	1,39 (2,58)	1,56 (2,3)	1,23 (1,75)	0,57 (0,8)

In Tabelle 2 sind die Meßresultate zusammengestellt. Einige von ihnen sind in Fig. 12 dargestellt. Es fallen drei wesentliche Punkte auf.

1. Es ist keine Rede von einer Geraden oder gar Quantengeraden.

2. Die „unverstimmte" Frequenz, die Wellenlänge der Maximalabsorption hat den größten Nutzeffekt.

3. Die Nutzeffektskurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Absorptionskurven. Dies belege ich mit Beispielen. Ich habe in Fig. 13 eine Nutzeffektskurve und eine Absorptionskurve nächst bestpassender Konzentrationen untereinander gezeichnet. Selbst Einzelheiten, wie der von Koch gefundene Buckel bei $\lambda = 203$ mμ kommen glatt heraus. Für die höchsten Konzentrationen vergleiche man die Fig. 12a mit Fig. 3.

Dies Ergebnis ist wahrscheinlich in folgender Weise zu deuten: Die Zentren der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz haben ihre Absorptionsspektra zwar im gleichen Wellenlängenbereich, aber die Kurvenform beider Spektra stimmt nicht überein. Die gesamte, gemessene Absorptionskurve g muß sich additiv aus dem Absorptionsspektrum der Fluoreszenzzentren f und der Phosphoreszenzzentren p zusammensetzen. Das ist graphisch ganz grob in Fig. 14 veranschaulicht. Der schraffierte Teil soll

von den Phosphoreszenzzentren herrühren. Wesentlich ist, daß die Kurvenform der Phosphoreszenzabsorption p nicht mit der rechts in Fig. 14 dargestellten Fluoreszenzabsorption f übereinstimmt. Bei bestimmten Mechanismen könnte die von den Phosphoreszenzzentren p herrührende Absorption durch den Speichervorgang ausgeschaltet werden. Dann hätte man

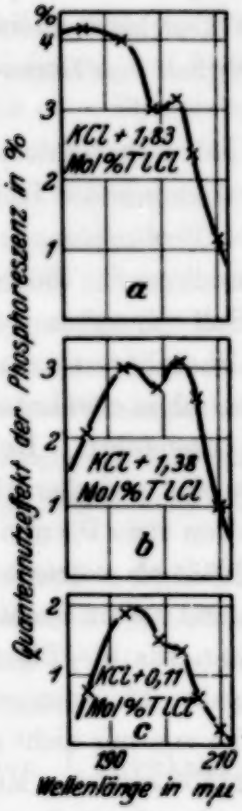


Fig. 12.

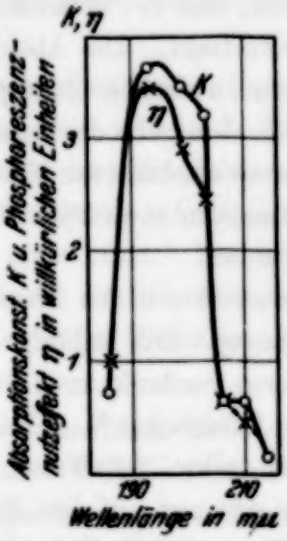


Fig. 13.

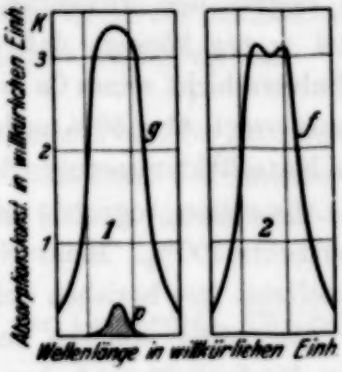


Fig. 14.

Fig. 12. Der Quantennutzeffekt der Phosphoreszenz bei verschiedener Konzentration des TlCl im Schmelzfluß abhängig von der erregenden Wellenlänge.

Fig. 13. Vergleich zwischen Absorptionskonstante K und Phosphoreszenznutzeffekt eines hochkonzentrierten KCl + Tl-Phosphors (etwa 1 Mol-% TlCl im Schmelzfluß).

Fig. 14. Schematische Skizze zur Deutung der erregenden Absorption. g bedeutet die Gesamtabsorption eines Phosphors, die sich additiv zusammensetzt aus der Phosphoreszenzabsorption p (schraffiert) und der Fluoreszenzabsorption f. (Fehlabsorption vernachlässigt.)

eine erregende Absorption im Sinne von Lenard*. Ein vollerregter Phosphor sollte dann nur das Spektrum seiner Fluoreszenzzentren f, Fig. 14, zeigen. (Eventuelle Fehlabsorption vernachlässigt.) In diesem Falle müßte ein

* P. Lenard, Heidelberger Ber. 1914, Abh. 13.

voll erregter Kristall in seinem Absorptionsgebiet durchlässiger sein als ein unerregter. Lenard hat diese Erscheinung im Falle seiner Sulfidphosphore unzweifelhaft nachgewiesen. Man braucht dazu Kristallschichten, die sich ihre ganze Dicke hindurch voll erregen lassen. Diese Bedingung ist experimentell nicht einfach zu erfüllen. Die KCl-Phosphore mit TlCl-Zusätzen haben erst bei höheren Konzentrationen einen brauchbaren Phosphoreszenznutzeffekt. Die Absorptionskonstanten werden daher so groß, daß man dünne, zwischen Quarzplatten gepreßte Phosphorkristallschichten benutzen muß. Ich habe die Erscheinung der erregenden Absorption bisher nur bis zu ihrem qualitativen Nachweis verfolgt (Durchlässigkeitssteigerung durch Erregung um etwa 5%). Sie wird ausführlich von Herrn K. Sauer behandelt werden.

§ 9. Vergleich mit den Messungen Lenards an Sulfidphosphoren und Zusammenfassung. Die bisherige quantitative Kenntnis der Lichtemission von Phosphoren verdankt man überwiegend den Beobachtungen Lenards und seiner Mitarbeiter*. Lenards** grundlegende Beobachtungen sind an dem mikrokristallinen Pulver von Sulfitphosphoren angestellt. Sie beziehen sich nur auf den Nutzeffekt der Phosphoreszenz, nicht auch auf den der Fluoreszenz. Dabei hat Lenard den schon erwähnten, überaus wichtigen Begriff der erregenden Absorption eingeführt. Lenard hat einwandfrei zeigen können, daß beispielsweise eine zwischen Glasplatten gepreßte Pulverschicht seines CaBiα-Phosphors von etwa 0,1 mm Dicke bei etwa 420 mμ erregt, über 50% mehr Licht durchläßt als unerregt. Lenard legt seinen Nutzeffektsmessungen der Phosphore mit vollem Recht nur diese erregende Absorption zugrunde und findet dann für die Phosphore die Quantenausbeute 100%. Meine Nutzeffektsangaben hingegen geben einen Bruttonutzeffekt. Sie beziehen sich nicht auf die von mir nicht gemessene erregende Absorption, sondern auf die Gesamtabsorption. Man könnte darin einen Rückschritt und eine Rückkehr zu den durch Lenard überholten Beobachtungen von E. Wiedemann 1889 erblicken (Bruttonutzeffekt der Phosphoreszenz in der Größenordnung von 5%). Doch war bei mir die Fragestellung von vornherein eine andere. Die Phosphoreszenz als Quantenprozeß, also 100% Quantenausbeute, schien uns durch Lenards Untersuchung gesichert. *Diese Arbeit galt nach § 1 dem Mechanismus der Lichtabsorption in Mischkristallen mit geringer Konzentration der einen Komponente im Gegensatz zur Lichtabsorption im Ionengitter ohne Zusatz.* Die

* F. Schmieder, Ann. d. Phys. **77**, 382, 1925; E. Rupp, ebenda **72**, 81, 1923.

** P. Lenard, Heidelberger Ber. 1914, Abh. 13.

in den einzelnen Banden geschluckte Lichtenergie verteilt sich auf verschiedenartige Elementarprozesse. Als solche kommen vor allem in Frage: Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Photochemie (Fremdfärbung erster Art oder „latentes Bild"). Diese ist in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht worden. Die vollständige Antwort auf diese Frage kann noch nicht gegeben werden. Die bisher von mir gefundenen Ergebnisse lauten in kurzer *Zusammenfassung*:

1. Von 100 in der langwelligen Absorptionsbande eines Tl-haltigen KCl-Phosphors absorbierten Lichtquanten lassen sich in der Regel 50 gelegentlich bis zu 80 in der Fluoreszenzemission der ultravioletten Emissionsbande (Maximum bei $\lambda = 300\ \mathrm{m}\mu$) nachweisen. Aufspeicherung von Lichtenergie oder Phosphoreszenz findet nicht statt. Der noch fehlende Energiebetrag wird zum Teil in einer sichtbaren Emissionsbande (Maximum bei etwa $\lambda = 470\ \mathrm{m}\mu$) zu suchen sein. Derartige Messungen sind in Vorbereitung.

2. Von 100 in der kurzwelligen Absorptionsbande absorbierten Lichtquanten gilt das gleiche. Doch findet bei hohen TlCl-Konzentrationen neben der überwiegenden Fluoreszenz eine Aufspeicherung von höchstens 3,5% der absorbierten Energie bzw. 5,5% der absorbierten Quanten statt.

3. Photochemische Verfärbung ist *bisher* weder für die Lichtabsorption in der langwelligen oder kurzwelligen Bande nachgewiesen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Pohl für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stete Hilfsbereitschaft herzlichst danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. Flechsig und Herrn Dr. Hilsch für manchen wertvollen Rat zu herzlichem Dank verpflichtet.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1930.

C IV-Linien im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralgebiet. Das Termsystem von C IV.

Von **Bengt Edlén** und **John Stenman** in Uppsala.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Oktober 1930.)

Das Spektrum vom Vakuumfunken zwischen Graphitelektroden ist mit einem großen Quarzspektrographen, Hilger E. 1, untersucht worden. Die Funkenlinien sind auf C I, C II, C III und C IV verteilt worden, auf Grundlage der Intensitätsänderungen, wenn man Selbstinduktion in den Entladungskreis einschaltet. Außer mehreren neuen C II- und C III-Linien sind dabei die stärksten Übergänge zwischen vier- und fünfquantigen und zwischen fünf- und sechsquantigen Bahnen in C IV entdeckt. Von diesen Linien und den Grundlinien im extremen Ultraviolett sind sämtliche Terme mit Hauptquantenzahl bis sechs genauer berechnet worden, als es früher möglich war, wobei die absoluten Werte dadurch erhalten sind, daß der Term $6\,H$ als vollkommen wasserstoffähnlich angenommen ist. Die Aufspaltung für $2\,^2P$, $3\,^2P$ und $4\,^2P$ folgt der Landéschen Formel.

Durch Arbeiten von Edlén und Ericson* ist das Termsystem von C IV aus dem Spektrum im extremen Ultraviolett bestimmt worden. Da daraus hervorging, daß Kombinationen zwischen Termen mit den Hauptquantenzahlen 4 und 5 bzw. 5 und 6 in die mit gewöhnlichen spektroskopischen Hilfsmitteln leicht zugänglichen Wellenlängengebiete λ 2100 bis 2700 und λ 4000 bis 5000 fallen, und die Terme aus diesen langwelligen Linien ja mit einer beträchtlich größeren Genauigkeit bestimmt werden können, wurde mit einem großen Quarzspektrographen, Hilger E 1, eine Untersuchung über das Vakuumfunkenspektrum des Kohlenstoffs ausgeführt.

Der Vakuumfunke wurde von einem Röntgenaggregat gespeist, das mit vier Ventilröhren eine gleichgerichtete Spannung von etwa 60 kV leistete und eine Beladung von 35 mA vertrug. Da die Luftfunkenstrecke, die gewöhnlich in Reihe mit dem Vakuumfunken eingeschaltet wird, sich in diesem Falle als bedeutungslos erwies, wurde der Schwingungskreis vor der Funkkammer ganz geschlossen (s. Fig. 1), wodurch die Entladungen vollkommen geräuschlos wurden. Die Kapazität 0,18 μF wurde von zwei parallel geschalteten Ölkondensatoren geliefert. Die Funkkammer bestand aus einem ausgebohrten Messingzylinder, in den eine Elektrode durch einen Porzellanschliff eingeführt wurde. Als Elektrodenspitzen wurden

* B. Edlén u. A. Ericson, ZS. f. Phys. **64**, 64, 1930.

6 mm dicke Stäbchen aus Achesongraphit benutzt. Mit einer Funkenstrecke von etwa 1 mm stieg die Spannung auf 40 bis 50 kV, bevor der Funke übersprang. Die Strahlung wurde durch ein Quarzfenster entnommen und der Funke mit einer Quarzlinse auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, so daß das Bild der Elektroden beiderseits des Spaltes lag, und das starke kontinuierliche Licht der Elektrodenspitzen auf diese Weise ausgeschlossen wurde.

Um eine Methode zu erhalten, die Spektren der ungleich kräftig ionisierten Kohlenstoffatome zu trennen, wurde die Einwirkung auf die Ionisation untersucht, die eine Veränderung der Kapazität und der Selbstinduktion des Schwingungskreises verursachte. Daraus ergab sich, daß der Ionisationsgrad beträchtlich abnimmt, wenn die Kapazität von 0,2 auf 0,02 μF vermindert wird, daß aber die nötige Expositionszeit zugleich ungefähr umgekehrt proportional der Kapazität zunimmt und auf diese Weise unbequem lang wird. Eine beträchtlichere wirksamere und bequemere Verminderung des Ionisationsgrades erhält man dadurch, daß eine Selbstinduktion in Reihe mit dem Vakuumfunken eingeschaltet wird (Fig. 1). Schon drei bis vier Windungen, Durchmesser 50 cm, in 2 cm Abstand voneinander, aus 4 mm dickem Kupferdraht bewirkten eine durchgreifende Änderung der Ionisationsbedingungen, was durch die reproduzierten Spektrogramme ausgezeichnet illustriert wird. Z. B. ändert die Liniengruppe λ 5695 bis λ 5890 (Fig. 2), die aus C II-, C III- und C IV-Linien besteht, vollkommen ihr Aussehen, wenn die Selbstinduktion eingeschaltet wird. Durch Vergleich zwischen den beiden Spektrogrammen kann man folglich für jede Kohlenstofflinie mit relativ großer Sicherheit entscheiden, welchem Spektrum sie angehört.

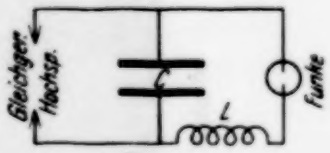
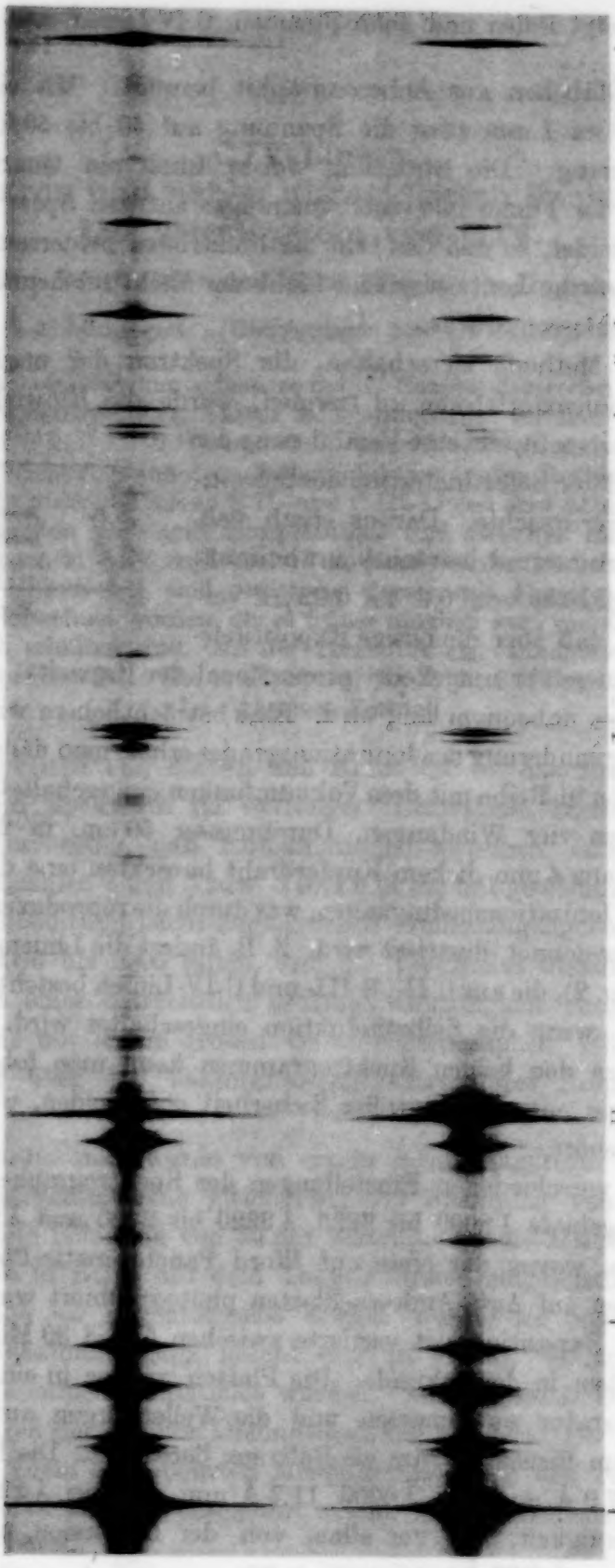


Fig. 1.

Mit drei verschiedenen Einstellungen des Spektrographen wurden die Wellenlängengebiete λ 8000 bis 3225, λ 3320 bis 2420 und λ 2450 bis 2090 aufgenommen, wovon das erste auf Ilford Panchromatic-Platten und die beiden anderen auf Agfa-Andresa-Platten photographiert wurden (s. Fig. 2, 3 u. 4). Die Expositionszeit variierte zwischen 5 und 30 Minuten mit ein bis zwei Funken in der Sekunde. Die Platten wurden in einem Gärtnerschen Komparator ausgemessen und die Wellenlängen auf gewöhnliche Weise mit dem Eisenspektrum als Referenz berechnet. Die Dispersion war bei λ 6000 37,9 Å/mm, bei λ 4000 11,7 Å/mm und bei λ 2200 1,7 Å/mm. Die Meßgenauigkeit, die vor allem von der Dispersion abhängt, wird zwischen 0,2 und 0,02 Å variieren.



A ohne und B mit Selbstinduktion aufgenommen.

B Fig. 2. A

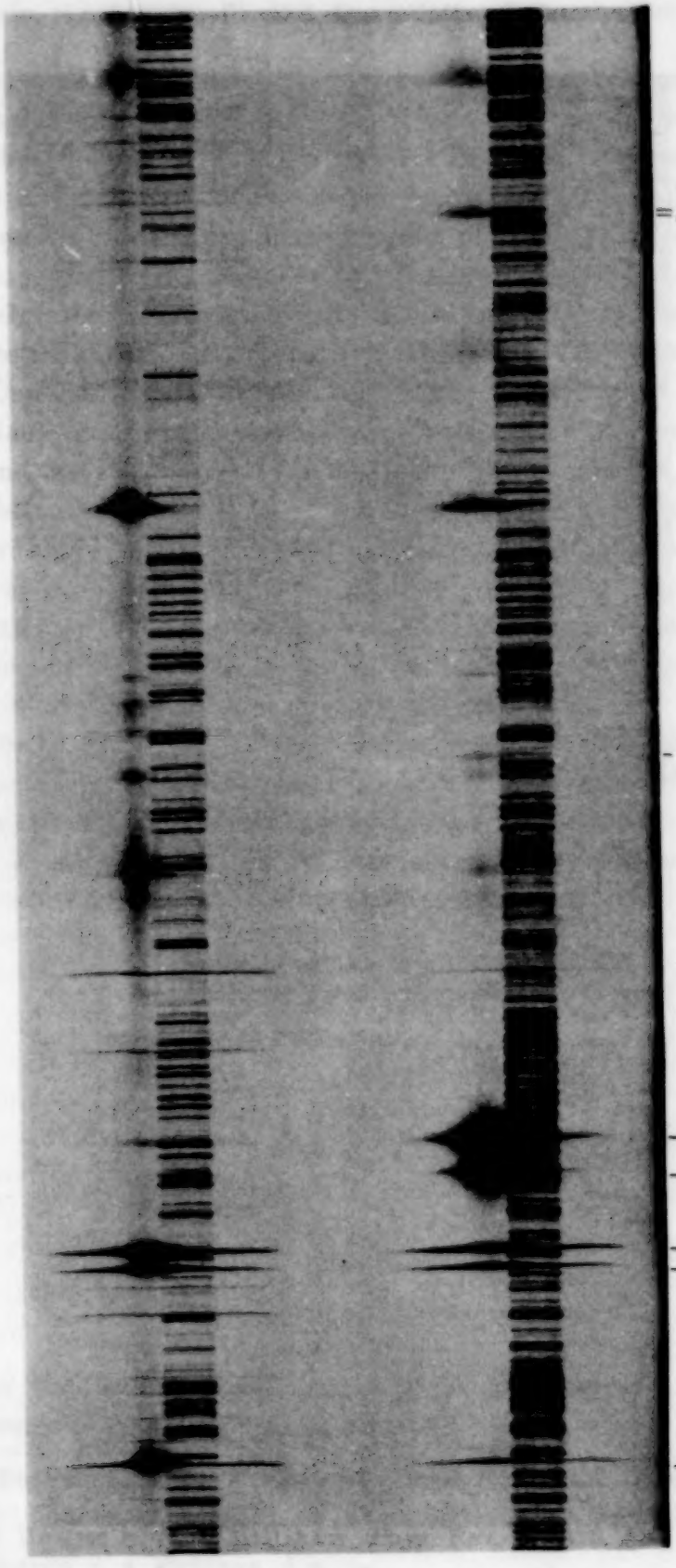


Fig. 3.

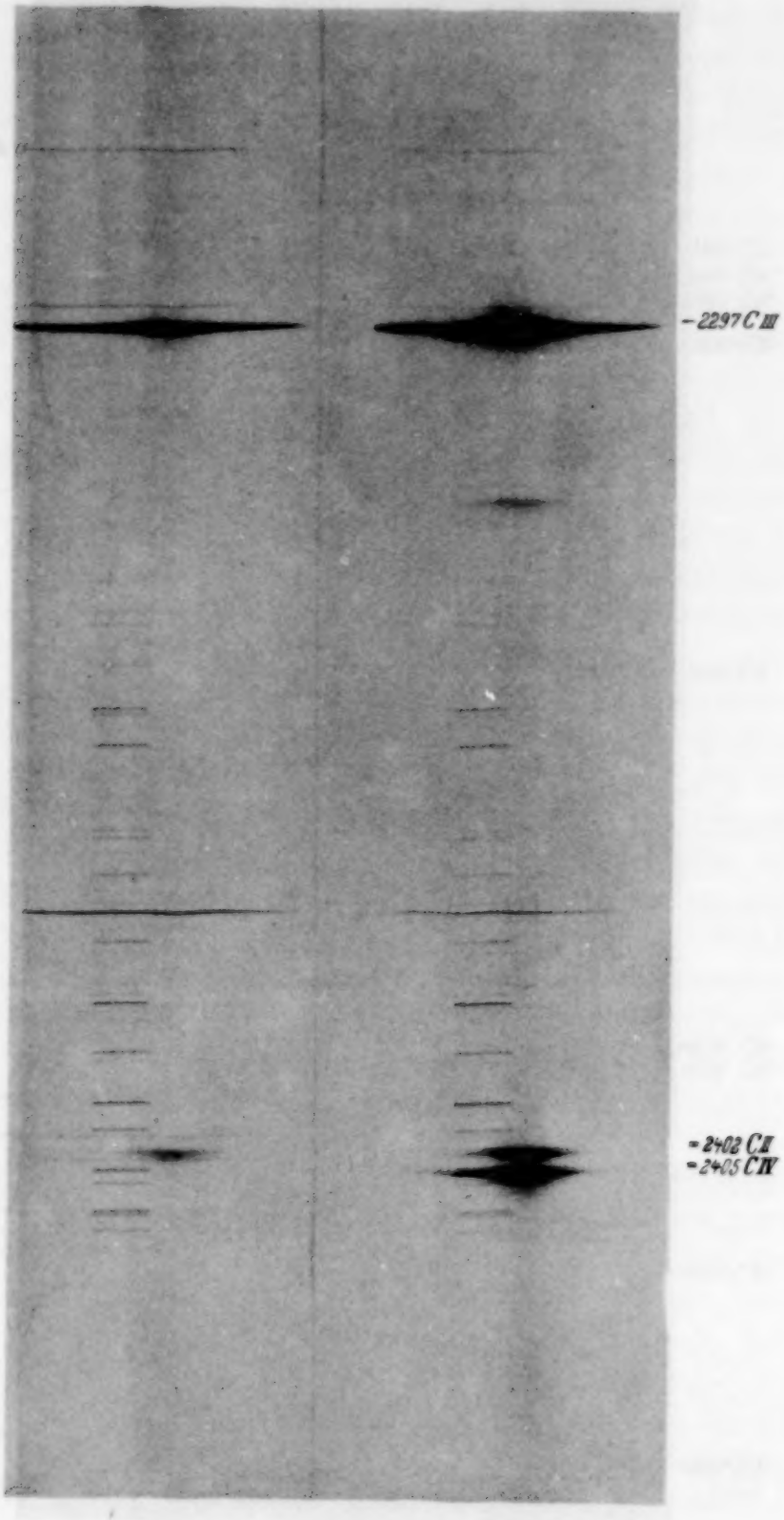


Fig. 4.

Im Gegensatz zu einem Entladungsrohr gibt der Vakuumfunke mit Achesongraphit ein sehr reines Kohlenstoffspektrum, und die wenigen Gaslinien werden nicht vom Funken selbst, sondern vom umgebenen Raume ausgesandt und können folglich von den eigentlichen Funkenlinien leicht getrennt werden, da sie den ganzen Spalt mit unveränderter Intensität überziehen. Sämtliche ausgemessenen Funkenlinien sind dem Kohlenstoff zugeschrieben worden und auf die angegebene Weise aus ihrer Reaktion gegen Selbstinduktion auf C I, C II, C III und C IV verteilt, mit einer gewissen Unsicherheit aber für die schwächsten Linien. Von C I kommt nur eine Linie vor, λ 2478. Außer den C II-Linien im Verzeichnis von Fowler und Selwyn* sind einige 30 Linien, wovon mehrere starke C II zugeschrieben worden. Mehr als 50 Linien sind als C III klassifiziert worden, wovon nur λ 4650 und λ 2297 als C III-Linien früher angegeben sind**. Von C IV sind 11 Linien ausgemessen. Wir beschränken uns hier darauf, die Resultate für C IV mitzuteilen, weil die Klassifizierung der C II- und C III-Linien, der eine Klarstellung über das Spektrum im extremen Ultraviolett als durchaus nötig vorangehen muß, noch nicht beendigt ist.

Das Spektrum von C IV. Die Identifizierung der C IV-Linien war ja unmittelbar klar mit Hilfe des schon fertigen Termsystems***. Tabelle 1 enthält die daraus vorausberechneten Linien und die rein wasserstoffähnlichen Kombinationen, mit welchen ein sehr enges Zusammenfallen von $4F - 5G$ und $5G - 6H$ zu erwarten war.

Tabelle 1. Vorausberechnete Wellenlängen in C IV.

Bezeichnung	ν	λ Vac.
$4S - 5P$	45 505	2105
$4P - 5D$	41 555	2406
$16\,R_C(1/4^2 - 1/5^2)$	39 503,6	2531,4
$4D - 5P$	38 474	2599
$4P - 5S$	37 006	2702
$5S - 6P$	25 405	3936
$5P - 6D$	22 583	4428
$16\,R_C(1/5^2 - 1/6^2)$	21 458,7	4660,1
$5D - 6P$	20 856	4795
$5P - 6S$	20 033	4992
$3S - 3P$	17 218	5805

In der Tabelle 2 sind die sämtlichen bei vorliegender Untersuchung ausgemessenen C IV-Linien zusammengestellt.

* A. Fowler u. E. H. W. Selwyn, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 312, 1928.

** I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 316, 1925.

*** B. Edlén u. A. Ericson, l. c.

Tabelle 2. Gemessene Linien in C IV.

Intensität	λ Luft	λ Vac.	ν	Δν	Bezeichnung
3	2404,48	2405,21	41 576,4	12,4	$4\,^2P_{1/2} - 5\,^2D_{3/2}$
4	2405,20	2405,93	41 564,0		$4\,^2P_{3/2} - 5\,^2D_{3/2,\,5/2}$
8	2524,40	2525,16	39 601,4		$4\,^2D - 5\,^2F$
10	2529,97	2530,73	39 514,3		$4\,^2F - 5\,^2G$
2	2595,15	2595,92	38 522,0		$4\,^2D - 5\,^2P$
2	2697,82	2698,62	37 056,0	13,1	$4\,^2P_{1/2} - 5\,^2S_{1/2}$
3	2698,77	2699,57	37 042,9		$4\,^2P_{3/2} - 5\,^2S_{1/2}$
1	4441,65	4442,89	22 507,9		$5\,^2P - 6\,^2D$
5	4658,64	4659,94	21 459,5		$5\,^2G - 6\,^2H$
4	5801,51	5803,11	17 232,1	31,5	$3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{3/2}$
3	5812,14	5813,74	17 200,6		$3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$

Von den vorausberechneten Übergängen 4 — 5 sind folglich sämtliche — mit Ausnahme von $4\,S - 5\,P$, der in einem Gebiet liegt, wo sowohl die Lichtstärke des Spektrographen als die Empfindlichkeit der Platten beträchtlich geschwächt sind — so nahe den berechneten Lagen gefunden, wie es mit den Fehlgrenzen des alten Termsystems zu erwarten war. Die beiden Kombinationen mit $4\,^2P$ sind gut aufgespalten, wobei aber $4\,P - 5\,S$ beträchtlich schärfer und deswegen besser als $4\,P - 5\,D$ zu messen ist. Der weitaus überwiegende Teil der Intensität in dieser Liniengruppe ist in den wasserstoffähnlichsten Übergängen $4\,D - 5\,F$ und $4\,F - 5\,G$ konzentriert. Die erheblichen Intensitätsunterschiede deuten auf einen ausgeprägten Zusammenhang zwischen der Intensität und der Nebenquantenzahl oder die „Exzentrizität" der Bahnen hin.

Tabelle 3.

Bezeichnung		Intensität
$4\,S - 5\,P$	$4_1 - 5_2$	nicht beobachtet
$4\,P - 5\,D$	$4_2 - 5_3$	5
$4\,D - 5\,F$	$4_3 - 5_4$	8
$4\,F - 5\,G$	$4_4 - 5_5$	10
$4\,F - 5\,D$	$4_4 - 5_3$	nicht beobachtet
$4\,D - 5\,P$	$4_3 - 5_2$	2
$4\,P - 5\,S$	$4_2 - 5_1$	3

Tabelle 3 zeigt die geschätzten, relativen Intensitäten und die n_k-Bezeichnungen der Bahnen. Daraus ergibt sich, daß die „geraden" Übergänge ($\Delta k = +\Delta n$) eine gleichmäßige Steigerung der Intensität zeigen, wenn die Exzentrizität abnimmt, während die „umgekehrten" Übergänge ($\Delta k = -\Delta n$) sich gegensätzlich verhalten. Erwähnenswert ist besonders

die scharfe Diskontinuität zwischen $4_4 - 5_5$ und $4_4 - 5_3$. Von der letzteren Linie, die dem Termsystem in Tabelle 5 gemäß zu λ 2534 berechnet wird und folglich von λ 2530 ganz gut getrennt werden könnte, treten auf der Platte keine Spuren auf, während $4_4 - 5_5$ die weitaus stärkste C IV-Linie im ganzen untersuchten Wellenlängengebiet ist. Aus diesen rohen Schätzungen der Intensität können natürlicherweise keine quantitativen Zusammenhänge hergeleitet werden. Da aber C IV der jetzt am ausführlichsten bekannte Vertreter der lithiumähnlichen Spektren ist, die den einfachsten Spektraltypus ausmachen, wo die Terme nach der Nebenquantenzahl gespalten sind, so scheint die Sache einer genaueren photometrischen Untersuchung wert zu sein. Von den Übergängen zwischen den Bahnen 5 und 6 sind $5P - 6D$ und $5G - 6H$ erhalten. Der letztere ist nur einige Zehntel Ångström von der Lage aus gemessen, die aus der elementaren Theorie für das Wasserstoffspektrum berechnet wird. $5F - 6G$ und $5D - 6F$ sollten der Intensität nach zwischen diesen beiden liegen, werden aber von den starken Linien 4660 C IV und 4648 C III überdeckt (s. Tabelle 7). Während diese sämtlichen Linien durch den Starkeffekt des Funkens bedeutend ausgedehnt sind, erscheint dagegen das Dublett auf 5801 und 5812 mit vollkommener Schärfe. Dies Dublett, das schon lange im Spektrum der heißesten Sterne bekannt ist und welches zuerst von Merton* in Entladungsröhren beobachtet worden ist, haben wir jetzt mit Sicherheit als $3S - 3P$ in C IV identifizieren können. Bowen und Millikan** haben das Gesetz der regulären Dubletts auf diese Linien angewendet.

Das Termsystem von C IV. Zur Berechnung des Termsystems vom extremen ultravioletten Spektrum wurde ein aus Li I, Be II und B III extrapolierter Wert von $4F$ benutzt***. Durch vorliegende Untersuchung ist eine genaue Bestimmung dieses Terms mit Hilfe der Linien $4F - 5G$ und $5G - 6H$ und durch einen wasserstoffähnlichen Wert von $6H$ ermöglicht worden. Daraus erhält man $4F$ 33 Frequenzeinheiten kleiner als es die Extrapolation ergab, und die von Edlén und Ericson gegebenen Terme sind also um diesen Betrag zu vermindern. Da die Frequenzen mit einer bedeutend größeren Genauigkeit aus Wellenlängen im sichtbaren als im extremultravioletten Spektralgebiet bestimmt werden können — dasselbe $\Delta\lambda$ bedeutet ja z. B. bei λ 400 ein hundertmal größeres $\Delta\nu$ als bei λ 4000 — sind die jetzt beobachteten Linien für eine neue Berechnung sämtlicher Terme mit Hauptquantenzahl bis 6 benutzt worden.

---

* Th. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 498, 1915.
** I. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **24**, 209, 1924.
*** B. Edlén u. A. Ericson, l. c.

Tabelle 4. Die C IV*-Linien im extremen Ultraviolett, die bei vorliegender Termberechnung benutzt sind.*

Intensität	λ Vac	ν	Bezeichnung
2	296,930	336 779,7	$2\,^2P \quad -4\,^2S$
8	384,020	260 403,1	$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D$
10	384,174	260 298,7	$2\,^2P_{3/2} - 3\,^2D$
6	419,520	238 367,7	$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2S$
7	419,724	238 251,8	$2\,^2P_{3/2} - 3\,^2S$
1	1168,84	85 554,9	$3\,D \quad -4\,F$
5	1548,189	64 591,6	$2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$
4	1550,774	64 483,9	$2\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$

Dabei müssen auch die in Tabelle 4 zusammengestellten Linien im extremen Ultraviolett zu Hilfe genommen werden, die aus hohen Ordnungen mit einer beträchtlichen Genauigkeit bestimmt sind†.

Das Resultat der Berechnung, das in den Tabellen 5 und 6 zu finden ist, ergab sich auf folgende Weise. Die Terme $3\,D$, $4\,F$ und $5\,G$ werden ja

Tabelle 5. Das Termsystem von C IV.

n^2	2	3	4	5	6
$^2S_{1/2}$	520 187,2	217 339,7	118 869,8	74 805,5	[51 390,7]
$^2P_{1/2}$	455 703,3	200 139,1	111 861,5	71 313,9	[49 396,8]
$^2P_{3/2}$	455 595,6	200 107,6	111 848,4		
$^2D_{3/2,\ 5/2}$		195 298,6	109 835,9	[70 284,8]	48 806,0
$^2F_{5/2,\ 7/2}$			109 743,7	[70 234,5]	[48 773,3]
$^2G_{7/2,\ 9/2}$				70 229,4	[48 770,3]
$^2H_{9/2,\ 11/2}$					48 769,9
$16\,R_c/n^2$	438 928,8	195 079,4	109 732,2	70 228,6	48 769,9

Tabelle 6. Die effektiven Quantenzahlen, n^*.

n^2	2	3	4	5	6
^2S	1,837 16	2,842 22	3,843 18	4,844 63	[5,845 00]
$^2P_{1/2}$	1,962 85	2,961 84	3,961 74	4,961 81	[5,961 80]
$^2P_{3/2}$	1,963 03	2,962 07	3,962 11		
^2D		2,998 32	3,998 11	[4,998 00]	5,997 78
^2F			3,999 79	[4,999 79]	[5,999 79]
^2G				4,999 97	[5,999 97]
^2H					[6,000 00]

$$\nu = \frac{16\,R_c}{(n^*)^2},\quad R_c = 109\,732{,}2.$$

† B. Edlén und A. Ericson, l. c.

unmittelbar ausgehend von dem Termwert $6H = 16\,R_c/36 = 48769{,}9$, wo $R_c = 109732{,}2$, erhalten. Der Mittelwert von $2P$ wird aus $2P - 3D$ berechnet. Die Aufspaltung und der Term $2S$ wird von $2S - 2P$ genommen. Aus $2P - 3S$ erhält man $3S$ und danach $3P$ mit $3S - 3P$. $4S$ wird von $2P - 4S$ mit einer gewissen Unsicherheit bestimmt, weil die Linie unaufgespalten gemessen ist. Um die Berechnung mit Hilfe von langwelligen Linien fortsetzen zu können, müssen wir für $5F$ einem extrapolierten Wert einführen und nehmen da $n^* = 4{,}99979 \pm 0{,}00010$, woraus man $5F = 70234{,}5 \pm 3{,}0$ erhält. Danach bestimmt man nacheinander $4D$, $5P$ und $6D$ mit Hilfe der Linien $4D - 5F$, $4D - 5P$ und $5P - 6D$. Wir müssen nun $5D$ interpolieren und nehmen $n^* = 4{,}99800 \pm 0{,}00015$, was $5D = 70284{,}8 \pm 4{,}5$ gibt. Danach wird der Mittelwert von $4P$ aus $4P - 5D$, die Aufspaltung und der Term $5S$ aus $4P - 5S$ berechnet.

Wenn man von dem so erhaltenen Termsystem ausgeht, wäre es möglich, n^* zu extrapolieren und sämtliche höheren Terme zu berechnen, mit einer Genauigkeit, die, möglicherweise die S-Terme ausgenommen, die bisherige Meßgenauigkeit im extremen Ultraviolett beträchtlich übertreffen würde. Die letzte Spalte der Tabellen 5 und 6 ist auf diese Weise durch Extrapolation vervollständigt. Berechnete Termwerte und Quantenzahlen sind eingeklammert. Aus dem Termsystem können nun auch solche Übergänge 4—5 und 5—6, die nicht auf den Platten erhalten sind, mit einer Genauigkeit berechnet werden, die für Bahnen mit kleiner Exzentrizität wahrscheinlich der Meßgenauigkeit gleichkommt. Sämtliche erlaubte Kombinationen zwischen den Termen 4—5 und 5—6 sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

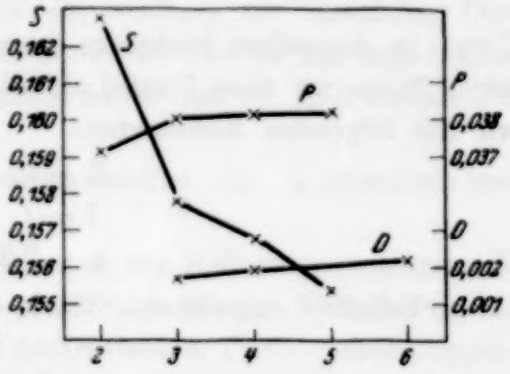


Fig. 5. Der Quantendefekt, $n - n^*$, der S-, P- und D-Terme von C IV.

Nach Grotrian† kann man die Landésche Formel für die Dublettaufspaltung schreiben:

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{n^*} \cdot \frac{\alpha^2 (Z-\sigma)^2}{l(l+1)},$$

wo man erwartet, daß die Abschirmungskonstante σ sich sowohl in einer Reihe homologer Spektren (wenn Z variiert) als auch für verschiedene

† W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen, S. 184, Berlin 1928.

Tabelle 7.

Bezeichnung	ν	λ Vac	Intensität
$4\,^2S \quad - 5\,^2P$	47 555,9	2102,79	berechnet
$4\,^2P_{1/2} - 5\,^2D_{3/2}$	41 576,4	2405,21	3
$4\,^2P_{3/2} - 5\,^2D_{3/2,\ 5/2}$	41 564,0	2405,93	4
$4\,^2D \quad - 5\,^2F$	39 601,4	2525,16	8
$4\,^2F \quad - 5\,^2G$	39 514,3	2530,73	10
$4\,^2F \quad - 5\,^2D$	39 458,9	2534,28	berechnet
$4\,^2D \quad - 5\,^2P$	38 522,0	2595,92	2
$4\,^2P_{1/2} - 5\,^2S_{1/2}$	37 056,0	2698,62	2
$4\,^2P_{3/2} - 5\,^2S_{1/2}$	37 042,9	2699,57	3
$5\,S \quad - 6\,P$	25 408,7	3935,66	berechnet
$5\,P \quad - 6\,D$	22 507,9	4442,89	1
$5\,D \quad - 6\,F$	21 511,5	4648,68	berechnet
$5\,F \quad - 6\,G$	21 464,2	4658,92	„
$5\,G \quad - 6\,H$	21 459,5	4659,94	5
$5\,G \quad - 6\,F$	21 456,1	4660,68	berechnet
$5\,F \quad - 6\,D$	21 428,5	4666,68	„
$5\,D \quad - 6\,P$	20 888,0	4787,44	„
$5\,P \quad - 6\,S$	19 923,2	5019,27	„

Terme in demselben Spektrum (wenn n oder l variiert) konstant halten wird. Wenn wir diese Formel auf die P-Terme in C IV beziehen, erhalten wir mit folgenden Konstanten:

$$Z = 6,$$
$$l = 1,$$
$$\alpha = 7{,}29 \cdot 10^{-3}$$

die in Tabelle 8 angeführten Werte von $Z - \sigma$ und σ.

Tabelle 8.

Term	$\Delta\nu$	$Z - \sigma$	σ
$2\,^2P$	107,7	4,179	1,821
$3\,^2P$	31,5	4,189	1,811
$4\,^2P$	13,1	4,177	1,823

Wie ersichtlich, liegen die Variationen in σ innerhalb der Grenzen der Meßfehler.

Es sei uns auch hier gestattet, dem Präfekten des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, der die ausgezeichnete Apparatur zu unserer Verfügung stellte, unseren Dank auszusprechen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1930.

Über die anomale Dispersion von kristallinem Bleichlorid im Gebiet seiner ersten ultravioletten Eigenfrequenz.

Von **Karl Hecht** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Oktober 1930.)

§ 1. Aufgabe. Im hiesigen Institut werden zurzeit optische und lichtelektrische Versuche an einfachen Kristallen angestellt, eingeteilt etwa nach dem Schema: Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallhalogenide. Im Rahmen dieser Untersuchungen wird unter anderem der Dispersionsverlauf einiger besonders wichtiger Kristalle im ganzen heute zugänglichen Spektralbereich ausgemessen. Dabei kommen für die Messung der Brechungsindizes im Bereich der ultravioletten Eigenabsorption drei verschiedene Verfahren in Frage:

1. Die Prismenmethode mit sehr dünnen keilförmigen Schichten, also das von Kundt 1888 für Metalle ausgearbeitete Verfahren*. Die Prismenmethode hat A. Pflüger** erfolgreich zur Messung der anomalen Dispersion organischer Farbstoffe im Bereich von 330 bis 800 mμ angewandt. (Absorptionskonstante K_{max} bei Fuchsin 34000 mm^{-1}, Halbwertsbreite etwa 0,4 Volt.)

2. Die Ausmessung von Interferenzstreifen im kontinuierlichen Spektrum (Puccianti 1901)***.

3. Die Berechnung von n aus Messungen des Reflexionsvermögens R und der Absorptionskonstanten nach den Formeln der Metallreflexion.

Die zweite Methode kann schon mit dem einfachen Youngschen Doppelspaltinterferometer ausgeführt werden. In dieser Form sollte sie für Dispersionsmessungen der genannten Kristalle im Gebiet ihrer ultravioletten Eigenabsorption erprobt werden.

§ 2. Das Verfahren der Dispersionsmessungen mit Interferenzstreifen im kontinuierlichen Spektrum ist in Gasen häufig mit Erfolg für Präzisionsmessungen angewandt worden. In festen Körpern ist die Zahl der Absorptionszentren in der Volumeneinheit größer als in Gasen. Trotzdem läßt sich das Verfahren auch in festen Körpern noch anwenden, sofern die Zahl der Absorptionszentren pro Volumeneinheit nur einen Bruchteil

---

* A. Kundt, Wiedemanns Ann. **34**, 469, 1888; **36**, 824, 1889.
** A. Pflüger, ebenda **65**, 173, 1898.
*** L. Puccianti, Cim. (5) **2**, 257, 1901.

der anwesenden Moleküle ausmacht. Das gilt insbesondere von Mischkristallen mit winziger Konzentration der einen Komponente, etwa den ausgiebig untersuchten Alkalihalogenidphosphoren mit Schwermetallhalogenidzusatz. So hat W. Koch beispielsweise für einen bleihaltigen KBr-Phosphor ein nach dem Interferenzverfahren aufgenommenes Bild im ersten ultravioletten Absorptionsstreifen dieses Phosphors veröffentlicht. Es ist mit einer Kristallschichtdicke von 0,5 cm aufgenommen worden und den in Gasen erhaltenen noch durchaus vergleichbar*. Bei Kristallen ohne Zusatz hingegen liegen die Verhältnisse ungünstiger. Hier ist die Zahl der wirksamen Absorptionszentren von der Größenordnung der anwesenden Moleküle. Überdies sind wie schon erwähnt, gerade bei den wichtigsten Kristallen die Banden scharf und die Absorptionskonstanten hoch. Infolgedessen kann man nur Interferenzstreifen bei außerordentlich dünnen Kristallschichten erhalten (Größenordnung 10^{-5} mm). Andernfalls weicht das Verhältnis der aus den beiden Spalten des Youngschen Interferometers austretenden Lichtamplituden zu sehr von Eins ab, so daß die Interferenzstreifen in den mittleren Teilen der Absorptionsbande verschwinden. Diese dünnen Schichten liefern nur noch schwache Krümmungen der Interferenzstreifen im Absorptionsgebiet. Sie sind bei gleicher Lichtschwächung geringer als bei dickeren Schichten mit kleinerer Konzentration der Absorptionszentren. Dadurch wird die Meßgenauigkeit beeinträchtigt.

Zur Prüfung der mit dünnen Schichten stark absorbierender Substanzen erzielbaren Genauigkeit habe ich nicht einen der Alkalihalogenidkristalle benutzt. Denn hier kommt zu der Schwierigkeit der hohen Absorptionskonstanten noch die weitere Schwierigkeit der Beschaffung einer lichtstarken kontinuierlichen Lichtquelle unterhalb 230 mμ hinzu. Ich habe statt dessen $PbCl_2$ angewandt, dessen erster Absorptionsstreifen bei 272 mμ dem der besten Ionengitter an Schärfe und Höhe vergleichbar ist. Zwar sind $PbCl_2$-Kristalle doppelbrechend ($n_\gamma - n_\alpha$ etwa 7 Einheiten der zweiten Dezimale). Doch tritt diese Doppelbrechung in einer durch Verdampfung gewonnenen Kristallschicht wegen mangelnder Orientierung nicht in Erscheinung. Außerdem liegt ihr Betrag innerhalb der im folgenden gefundenen Fehlergrenzen. Die Versuchsanordnung war der von Bredig** und Koch*** für Kristallphosphore benutzten nachgebildet. Sie ist der

* W. Koch, ZS. f. Phys. **59**, 378, 1930. Das Klischee muß spiegelbildlich vertauscht werden, damit es zu der Skizze der Apparatur, auf die Koch Bezug nimmt, paßt.

** M. A. Bredig, ebenda **46**, 73, 1927.

*** W. Koch, l. c.

Einfachheit halber noch einmal in Fig. 1 skizziert. Die Herstellung und Aufbewahrung der $PbCl_2$-Kristallschicht mußte im Hochvakuum erfolgen. Das benutzte Vakuumgefäß V ist ebenfalls in Fig. 1 skizziert. Die scharfe Trennschicht α—β zwischen der freien Hälfte der Quarzplatte und der mit dem Kristallüberzug versehenen wurde mit Hilfe einer magnetisch bewegten Blende erzielt. Als Lichtquelle diente eine Kohlebogenlampe, als Belichtungszeit genügten 2 Stunden.

Auf dem Photogramm wurden Quecksilberlinien als Wellenlängenmarken aufgedruckt. Die erhaltenen Interferenzstreifen standen an Qualität der oben erwähnten, von Koch veröffentlichten Aufnahme an einem

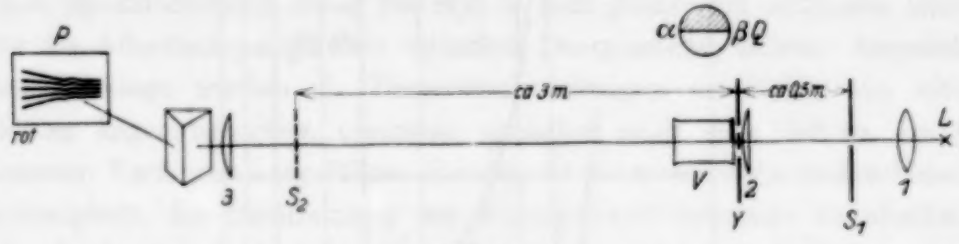


Fig. 1.

L Kohlebogenlampe. S_1 Spalt etwa 0,2 mm breit, 15 mm lang. *Y* Youngsches Interferometer. Seine beiden Spalte waren etwa 10 mm lang und 0,3 mm breit, im Abstand von 1 mm voneinander. *V* Verdampfungsgefäß mit der vor dem oberen Spalt von *Y* aufgedampften Schicht. *Q* Ansicht der *Y* zugekehrten Quarzplatte des Verdampfungsgefäßes. Über der Trennkante $\alpha\,\beta$ die aufgedampfte Schicht. S_2 Interferenzstreifensystem auf dem Spalt des Spektrographen. *P* Photographische Platte mit einem schematisch eingezeichneten Interferenzstreifensystem.

KBr-Phosphor nicht nach. Doch weichen die Interferenzstreifen selbst im Gebiet der maximalen Ausbuchtung (also bei den Absorptionskonstanten des halben Maximalwerts) nirgends mehr als 0,2 mm von ihrem ungestörten Verlauf ab. Dieser ungestörte Verlauf wurde jedesmal mit einer Kontrollaufnahme vor dem Aufdampfen der Kristallschicht festgestellt. Bei diesen Aufnahmen befanden sich vor beiden Spalten nur die Quarzfenster des Verdampfungsgefäßes *V*. Zur Berechnung des Brechungsindex muß die Dicke der aufgedampften Kristallschicht bekannt sein. Sie lag bei den verschiedenen Schichten zwischen 10 und $50 \cdot 10^{-6}$ mm. Zu ihrer Bestimmung wurden die von G. Bauer zwischen 360 und 290 mμ gemessenen Brechungsindizes benutzt.

Wegen der Geringfügigkeit der Abweichungen versagte eine mikroskopische Ausmessung der Streifen. Infolgedessen wurde für die Ausmessung ein Registrierphotometer zu Hilfe genommen. Herrn Prof. Kienle habe ich sehr für die Erlaubnis zur Benutzung des Zeissschen Registrierphotometers der hiesigen Sternwarte zu danken. Die Registrierungen

wurden senkrecht zum Interferenzstreifen nullter Ordnung in Abständen von je 1 mm auf der Platte ausgeführt. Auf jede der Platten entfielen 21 Registrierungen (auf Bromsilberpapier). Die Registrierungen erfolgten mit zehnfacher Übersetzung. Diese Vergrößerungen wurden mit Hilfe eines Millimeter-Maßstabes ausgemessen. Nach diesen Messungen wurden die Interferenzstreifen auf Koordinatenpapier gezeichnet und ihre Abweichung vom ungestörten Verlauf bestimmt. Die Fig. 2 gibt graphisch

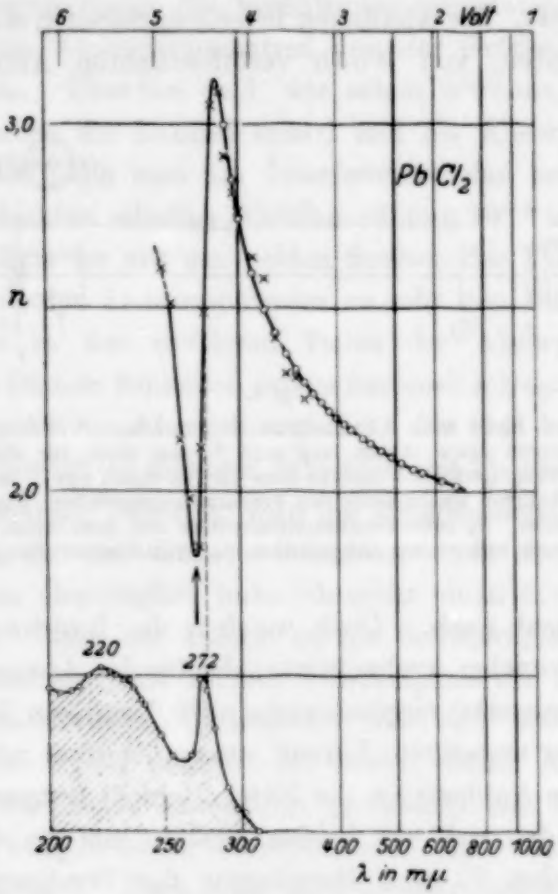


Fig. 2.
Dispersionskurve von $PbCl_2$. ○-○-○: Messungen von G. Bauer.

das Mittel von fünf vollständigen Meßreihen. Der mittlere Fehler des Brechungsindex beträgt 9 Einheiten der zweiten Dezimale. Im Gebiet der Maximalabsorption ($\lambda = 272\ m\mu$) beträgt der mittlere Fehler sogar 2 Einheiten der ersten Dezimale.

Brechungsindizes haben ja im allgemeinen einen mittleren Fehler in der dritten, gelegentlich sogar erst in der fünften Dezimale. Das Ergebnis der vorliegenden Messungen könnte daher als höchst unbefriedigend an-

gesehen werden. Man darf aber die Messungen in Fig. 2 nicht mit denen im *Durchsichtigkeits*bereich vergleichen. Man muß vielmehr zum Vergleich Messungen des Brechungsindex an *Metallen* heranziehen. Denn die beim $PbCl_2$ vorliegende Absorption ist der in einem Metall durchaus vergleichbar. Beim Brechungsindex von Metallen aber muß man sich wohl stets mit einem mittleren Fehler schon in der ersten Dezimale abfinden.

Die wirkliche Schwäche des Interferenzstreifenverfahrens nach Puccianti liegt in unserem Sonderfall in einer anderen, bereits erwähnten experimentellen Schwierigkeit. Es verlangt wegen der geringen Öffnung der Spalte des Youngschen Interferometers in Fig. 1 eine sehr intensive kontinuierliche ultraviolette Lichtquelle. Eine solche aber fehlt bisher in dem Spektralbereich unter 230 mμ, in dem gerade die einfachen Ionengitter der Alkalihalogenide ihre optischen Energiestufen haben. Angesichtdieser Sachlage werden die Dispersionsmessungen im Gebiet der ultravioletten Eigenabsorption nunmehr zunächst nach dem dritten, im § 1 genannten Verfahren ausgeführt. Bei ihm ist die wesentliche meßtechnische Schwierigkeit, die Bestimmung der Absorptionskonstanten im absoluten Maß. Auch sie erfordert Interferenzmessungen im kontinuierlichen Spektrum, jedoch nur zur Messung der Schichtdicke. Für diese Interferenzstreifenmessung reicht die kontinuierliche Emission mit Wasserstoff gefüllter Entladungsrohre aus, denn es fehlen die engen Spaltblenden des Youngschen Interferometers. Die meßtechnischen Einzelheiten sind von G. Bauer erprobt worden. Trotzdem schien die Mitteilung meiner Messungen nach dem Pucciantiverfahren nicht überflüssig. Sie zeigen immerhin zum erstenmal den Verlauf der anomalen Dispersion in der ersten ultravioletten Energiestufe des Kristalls einer *einfachen* chemischen Verbindung. In Fig. 2 ist das Absorptionsspektrum des $PbCl_2$ nach den Messungen von Hilsch, Pohl* und Fesefeldt** eingezeichnet. Die Mitte des praktisch geradlinigen Stückes der Dispersionskurve im Absorptionsstreifen ist gegenüber dem Gebiet maximaler Absorption um 3 mμ in Richtung längerer Wellen verschoben. Das erklärt sich durch eine Mitwirkung der zweiten Absorptionsbande des $PbCl_2$ mit einem Maximum bei etwa 220 mμ. Ohne diese zweite Bande würde der Brechungsindex bei der Wellenlänge 268 mμ (in Fig. 2 mit einem Pfeil markiert) erheblich tiefer liegen, die Mitte des geradlinigen Kurvenstückes also nach unten rücken, etwa in die Nähe des Brechungsindex $n = 2$.

---

* R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928.
** H. Fesefeldt, ebenda **64**, 741, 1930.

§ 3. Zusammenfassung. Nach der Interferenzstreifenmethode von Puccianti wird der Verlauf der anomalen Dispersion in dem Kristall einer einfachen chemischen Verbindung, nämlich $PbCl_2$, im Gebiet seiner ersten ultravioletten Absorptionsbande ausgemessen. Das Ergebnis, ergänzt durch Dispersionsmessungen von G. Bauer im sichtbaren Spektralbereich, ist in Fig. 2 dargestellt.

Herrn Prof. R. W. Pohl erlaube ich mir, für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre stete Förderung bestens zu danken. Ferner danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir die Arbeit in Göttingen ermöglicht hat.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Über die experimentelle Zuordnung der H_2-Bandensysteme zum Singulett- und Triplettsystem.

Von **W. Finkelnburg** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1930.)

Bei Untersuchung der Anregungsfunktionen von Hg-Linien hat Schaffernicht charakteristische Unterschiede zwischen Singulett- und Triplettlinien festgestellt. Es wird nun darauf aufmerksam gemacht, daß Gehrcke und Lau analoge Erscheinungen bei H_2-Linien gefunden haben, so daß die Möglichkeit besteht, die H_2-Bandensysteme dem Singulett- bzw. Triplettsystem zuzuordnen. Die Erklärung der bei Triplettlinien gefundenen eng begrenzten Anregungsfunktion ergibt sich aus Überlegungen von Beutler und Eisenschimmel über die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenaustauschs bei Elektronenstoßanregung. Es ergibt sich einwandfrei, daß die α-, β-, γ-, δ-Banden das Triplettsystem, das A-, B- und die analogen Systeme dagegen das Singulettsystem des H_2 darstellen. Beobachtungen des Verfassers über die Anregungsfunktion des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums stimmen mit diesem Ergebnis gut überein.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die optischen Anregungsfunktionen der Quecksilberlinien hat Schaffernicht* einen charakteristischen Unterschied zwischen den Linien des Singulett- und Triplettsystems festgestellt. Bei den Singulettlinien zeigt die Anregungsfunktion (s. Fig. 1a) einen langsamen Anstieg bis zu dem zwischen 30 und 40 Volt liegenden Maximum; der Abfall der Anregungsfunktion beginnt erst sehr viel später. Die Anregungsfunktion der Triplettlinien dagegen (Fig. 1b) zeigt einen sehr steilen Anstieg zu einem Maximum kurz oberhalb der Anregungsspannung und einen fast ebenso steilen Abfall bis etwa 20 Volt. Genau denselben Unterschied der Anregungsfunktionen von Singulett- und Triplettlinien hat Hanle*** im Heliumatomspektrum festgestellt.

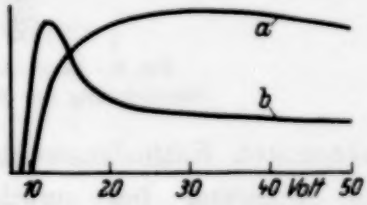


Fig. 1**. Anregungsfunktionen einer Hg-Singulettlinie (a) und einer Hg-Triplettlinie (b) nach Schaffernicht.

* W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.

** Die Anregungsfunktionen sind die zweier beliebig ausgewählter Linien; die Nullpunktsdifferenz entspricht der zufälligen Differenz der Anregungsspannungen und ist für den Kurvencharakter unwesentlich.

*** W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.

Es liegt nun der Versuch nahe, durch diese Erscheinung eine Entscheidung über die lange ungeklärte Frage* zu treffen, welche Bandensysteme im Viellinienspektrum des Wasserstoffs dem Singulett- und welche dem Triplettsystem des Moleküls zuzuordnen sind. Eine Untersuchung der Anregungsfunktionen verschiedener H_2-Linien müßte sofort zeigen, ob die im Hg-Atomspektrum gefundenen Merkmale auch in einem Molekülspektrum auftreten.

Der diese Frage entscheidende Versuch ist bereits im Jahre 1923 von Gehrcke und Lau** ausgeführt worden, die das Spektrum eines

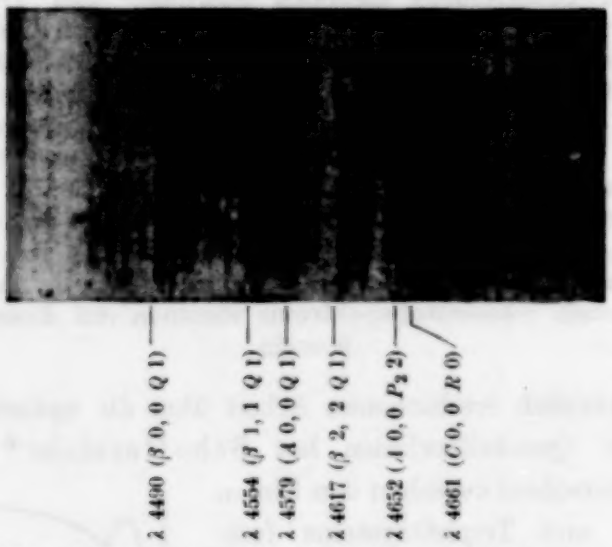


Fig. 2. Singulett- und Triplettlinien im H_2-Spektrum.
(Bezeichnung der Banden nach Finkelnburg und Mecke.)

gebremsten Kathodenstrahls in Wasserstoff photographierten und damit die Anregung bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten direkt sichtbar machen konnten. Fig. 2 zeigt die Vergrößerung eines Teils einer Originalaufnahme von Gehrcke und Lau***. Der Kathodenstrahl hatte, auf der Figur gesehen, oben seine größte Geschwindigkeit und wurde nach dem unteren Ende der Aufnahme zu durch ein Gegenfeld langsam abgebremst. Dem untersten Teil der Figur entspricht also die geringste Anregungsspannung, dem oberen Rande die größte. Auf der Aufnahme

* Siehe W. Finkelnburg u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198, 597, 1929; O. W. Richardson u. Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 688; **123**, 54, 1929 ff.; W. Weizel, ZS. f. Phys. **55**, 483, 1929; F. Hund, Ergebn. d. exakt. Naturw. **8**, 163, 1929.

** E. Gehrcke u. E. Lau, Berl. Ber. 1923, S. 242, Nr. 24.

*** Für die Überlassung dieser Aufnahme möchte ich den Herren Professor Gehrcke und Dr. Lau auch an dieser Stelle bestens danken.

sieht man, daß die meisten Linien vom Erreichen der vollen Intensität an in fast unverminderter Stärke bis zu den höchsten Spannungswerten reichen; es sind dies Linien der im Termschema Fig. 3 links eingezeichneten Bandensysteme, die in diesem Spektralbereich ihre Hauptbanden haben. Zwischen diesen Linien sieht man aber deutlich eine Anzahl anderer, die vom Beginn der Anregung her rasch ihr Maximum erreichen und dann nach dem oberen Teil der Aufnahme zu schnell an Intensität verlieren, um endlich von den Elektronen hoher Geschwindigkeit kaum mehr an-

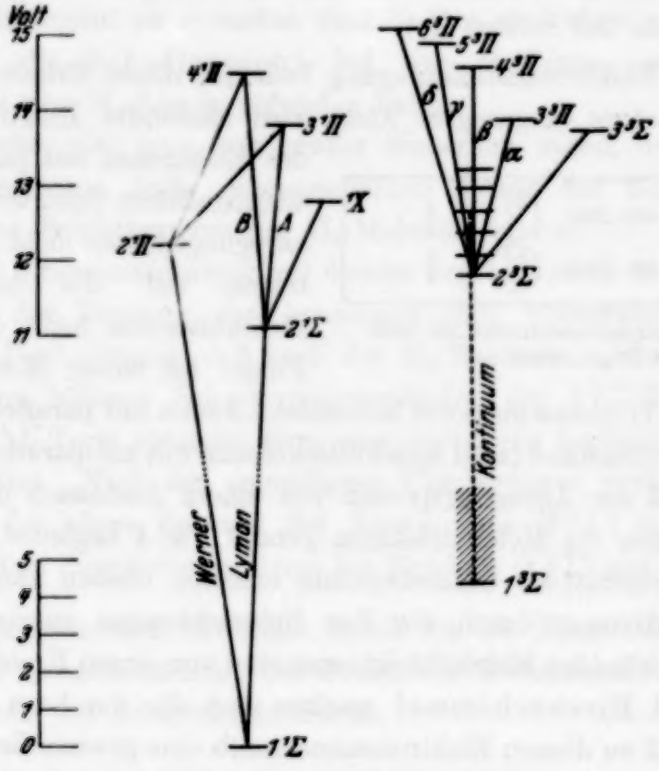


Fig. 3. Termschema des H_2-Moleküls.

geregt zu werden. Diese Linien, die den im Termschema rechts eingezeichneten Bandensystemen angehören (auf dem in Fig. 2 reproduzierten Teil der Aufnahme sind nur einige Linien des β-Systems zu sehen, die des α-Systems bieten aber dasselbe Bild), zeigen also das gleiche Verhalten wie die Triplettlinien des Hg-Atoms. In Analogie zum Hg-Spektrum sehen wir diese Banden also als das Triplettsystem des H_2 an. Dieser Schluß wird gestützt durch den Befund auf einigen von Gehrcke und Lau mit der gleichen Methode gewonnenen noch unveröffentlichten Stickstoffaufnahmen, die mir liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt wurden. Auf diesen Aufnahmen zeigen die dem Triplettsystem des N_2 angehörenden

Banden der ersten und zweiten positiven Gruppe des Stickstoffs dasselbe Verhalten wie die Linien des α- und β-Systems des H_2 auf Fig. 2.

Eine Stütze dieses Schlusses und zugleich eine Erklärung der eigenartig eng begrenzten Triplett-Anregungsfunktion bringt eine kürzlich erschienene Arbeit von Beutler und Eisenschimmel*, die die für den Ablauf von Stoßprozessen maßgebenden Bedingungen und besonders den Einfluß der Termmultiplizität auf das Vorkommen von Interkombinationen bei Stößen untersuchen. Sie stellen dabei experimentell die Gültigkeit des Wignerschen** Satzes von der Erhaltung der Multiplizität des Gesamtsystems bei Stößen fest.

Für die Elektronenstoßanregung bedeutet dieser Erhaltungssatz, daß im Gesamtsystem (angeregtes Atom plus stoßendes Elektron) die Zahl der Elektronen mit parallelem oder antiparallelem Spin sich beim Stoßanregungsprozeß nicht ändert. Übertragen auf die Anregung von Molekültermen heißt das folgendes: Findet bei einem Molekül die Anregung eines Tripletterms (zwei Molekülelektronen mit parallelem Spin) von einem Singulettzustand (zwei Molekülelektronen mit antiparallelem Spin) aus statt, so muß der Anregungsprozeß von einem Austausch des stoßenden Elektrons gegen ein Molekülelektron gemäß Fig. 4 begleitet sein, da nur so die Multiplizität des Gesamtsystems erhalten bleiben kann. In Fig. 4 sind die Elektronen durch die ihre Spinrichtungen anzeigenden Pfeile dargestellt; die beiden Molekülelektronen sind von einem Kreis umschlossen. Beutler und Eisenschimmel machen nun die durchaus naheliegende Annahme, daß zu diesem Elektronenaustausch eine gewisse Zeit (Resonanzzeit) erforderlich ist, daß er also nur dann stattfinden wird, wenn die kinetische Energie des stoßenden Elektrons nicht viel größer ist als die Anregungsenergie des betreffenden Molekülterms, weil sonst das Elektron nach dem Energieaustausch mit der restlichen kinetischen Energie sich zu schnell aus dem Wirkungskreis des Moleküls entfernen wird. Spektroskopisch folgt aus dieser Annahme, daß Tripletterme und damit Triplettlinien von Molekülen, die nur einen Singuletterm als Grundterm besitzen, mit großer Intensität nur angeregt werden können von Elektronen, deren kinetische Energie eben zur Anregung des betreffenden Terms ausreicht,

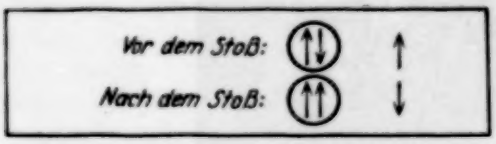


Fig. 4. Elektronenaustausch bei Stoß mit Triplettanregung.

* H. Beutler u. W. Eisenschimmel, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 89, 1930.
** E. Wigner, Gött. Nachr. 1927, S. 375.

daß dagegen mit wachsender Elektronengeschwindigkeit die Ausbeute an Stößen mit Elektronenaustausch, also die Triplettanregung stark abfällt. Die Singulettanregung dagegen erreicht ihr Maximum bei einer Elektronengeschwindigkeit, bei der ein Elektronenaustausch, also Triplettanregung schon selten ist, da erst dann die Mehrzahl aller wirksamen Stöße Singulettanregung ergibt. Die Anregungsfunktion von Triplettermen muß also einen steilen Anstieg mit Maximum kurz oberhalb der Anregungsspannung und dann ziemlich schnellen Abfall zeigen, während bei Singulettermen ein langsamer Anstieg und ein breites, bis zu hohen Geschwindigkeiten reichendes Maximum zu erwarten sind. Das sind aber gerade die Erscheinungen, die Schaffernicht bei den Hg-Linien und Gehrcke und Lau bei den H_2-Linien gefunden haben.

Wir können also jetzt mit großer Sicherheit sagen, daß tatsächlich die im Termschema links eingezeichneten Terme das Singulettsystem, die rechts das Triplettsystem des H_2-Moleküls bilden.

In bester Übereinstimmung mit diesem Ergebnis steht die in der Arbeit „Zur Frage der Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums"* besprochene Beobachtung, daß auch das H_2-Kontinuum, das durch Übergang von den höheren Schwingungszuständen des $2\,^3\Sigma$-Terms zu dem unstabilen $1\,^3\Sigma$-Term entsteht, eine ganz steile, eng begrenzte Anregungsfunktion besitzt. Nach den angeführten Überlegungen muß dies erwartet werden, da der obere Zustand des Kontinuums ($2\,^3\Sigma$) ein Tripletterm ist und von dem Singulettgrundterm des Moleküls ($1\,^1\Sigma$) aus angeregt wird.

Für Diskussion und fördernde Kritik bin ich Herrn Dr. W. Steiner dankbar; der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Möglichkeit des Arbeitens in Berlin.

* W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **62**, 624, 1930.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Entmischung und Eigenschaftsänderungen übersättigter Silber-Kupferlegierungen.

Von **N. Ageew, M. Hansen** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 37 Abbildungen. (Eingegangen am 28. August 1930.)

Röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit von Silber in Kupfer. — Verfolgung des Entmischungsvorgangs übersättigter silberreicher und kupferreicher Mischkristalle mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen; Einfluß von Konzentration und Anlaßtemperatur; Versuche mit Einzelkristallen. — Bestimmung der Härte- und Widerstandsänderungen beim Anlassen übersättigter silberreicher und kupferreicher Mischkristalle; Einfluß von Konzentration und Anlaßtemperatur.

Die Eigenschaftsänderungen, welche beim Anlassen übersättigter Mischkristalle eintreten, eröffnen der Technik immer neue Anwendungs- und Verbesserungsmöglichkeiten für Legierungen. Man sollte daher annehmen, daß die Vorgänge, die sich dabei in den in Frage kommenden Legierungen abspielen, heute geklärt sind. In Wirklichkeit besteht aber noch nicht einmal über die wichtigsten Grunderscheinungen Einigkeit. Die Anwendung röntgenographischer Verfahren* hat sogar gezeigt, daß die Aufstellung der ersten Unterlage, der Löslichkeitsgrenze im Zustandsschaubild, bisher noch mit grundsätzlichen Fehlern behaftet war. Der Ausscheidungvorgang läßt sich eindeutig ebenfalls nur auf röntgenographischem Wege verfolgen. Ein zahlenmäßig durchgeführter Vergleich mit Eigenschaftsänderungen liegt bisher nur bei Aluminium-Kupferlegierungen vor**. Hierbei zeigte es sich, daß eine Festigkeitssteigerung, die eigentliche Veredelung, schon eintritt, wenn eine Ausscheidung noch nicht feststellbar ist, und ferner, daß die Wirkungen der Ausscheidung teilweise andersartig sind als die Veredelungserscheinung. An anderen Legierungen scheinen jedoch die Vorgänge nach den bisherigen Beobachtungen weniger verwickelt zu sein. Meist wird — bisher ohne schlüssigen Beweis — eine Parallelität zwischen Ausscheidung und Härtung angenommen. Der elektrische Widerstand zeigt jedoch eine besondere Anomalie darin, daß er in der Regel höher ausfällt,

---

* N. Ageew u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **63**, 293–303, 1930.
** Frhr. v. Göler u. G. Sachs, Metallwirtschaft **8**, 671–680, 1929.

als nach der Ausscheidung zu erwarten ist, ja in vielen Fällen sogar anfänglich ansteigt, anstatt abzufallen.

Zur Klärung dieser Zusammenhänge ist im folgenden zunächst an Silber-Kupferlegierungen der einfachste Fall einer Veredelung verfolgt worden. Die Einfachheit dieses Systems ist dabei besonders durch zwei Tatsachen gekennzeichnet: 1. dadurch, daß sich die eine Komponente nahezu rein ausscheidet, und 2. dadurch, daß die ausgeschiedene Kristallart das gleiche Gitter wie der übersättigte Mischkristall besitzt*. Und zwar gilt beides in gleicher Weise für die Silberseite wie für die Kupferseite des Systems.

Veredelungserscheinungen an silberreichen Legierungen sind schon von Fraenkel** und nach ihm von verschiedenen Forschern studiert worden***. Über die Veredelung kupferreicher Legierungen liegen bisher nur einige Härtemessungen von Weinbaum**** vor. Ein näheres Eingehen auf die Ergebnisse dieser Arbeiten erübrigt sich jedoch, da sie nur kleine Teile des hier angeschnittenen Problems behandeln.

Gemäß den oben skizzierten Fragestellungen haben wir nun an diesem System vergleichende Messungen des Zerfallvorgangs, der Härte und des elektrischen Widerstands durchgeführt. Es zeigt sich, daß bei der Veredelung im System Ag—Cu die Härte etwa mit der Menge der Ausscheidung zunimmt. Der Widerstand bleibt höher, als nach dem Betrage der Ausscheidung zu erwarten ist, und zwar in einem der Ausscheidungsmenge bzw. der Härtesteigerung entsprechenden Maße.

Löslichkeitsgrenzen. Zunächst müssen als Grundlage für eine solche Untersuchung die Löslichkeitsgrenzen im festen Zustande bekannt sein. Ihre Bestimmung wurde auf röntgenographischem Wege neu vorgenommen.

Über das Verfahren und die Bestimmung der Löslichkeitsgrenze auf der Silberseite ist schon ausführlich berichtet worden†. Fig. 1 zeigt nochmals das Ergebnis. Die röntgenographische Festlegung verschiebt die Grenze gegenüber den früheren Bestimmungen erheblich nach kleineren Cu-Konzentrationen hin.

---

* Vgl. M. Hansen, ZS. f. Phys. **59**, 466—496, 1930.

** W. Fraenkel, ZS. f. anorg. Chem. **154**, 386—394, 1926; W. Fraenkel u. P. Schaller, ZS. f. Metallkde. **20**, 237—243, 1928.

*** A. L. Norbury, Journ. Inst. Metals **39**, 145—161, 1928; O. Weinbaum, ZS. f. Metalldke. **21**, 397—405, 1929; M. Hansen, ZS. f. anorg. Chem. **186**, 41—48, 1930.

**** O. Weinbaum, ZS. f. Metallkde. **21**, 397—405, 1929.

† N. Ageew u. G. Sachs, a. a. O.

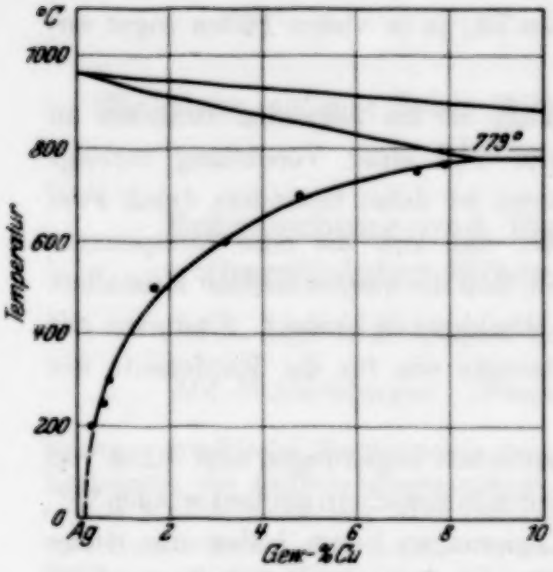


Fig. 1. Sättigungsgrenze der Ag-reichen Mischkristalle im System Ag—Cu.

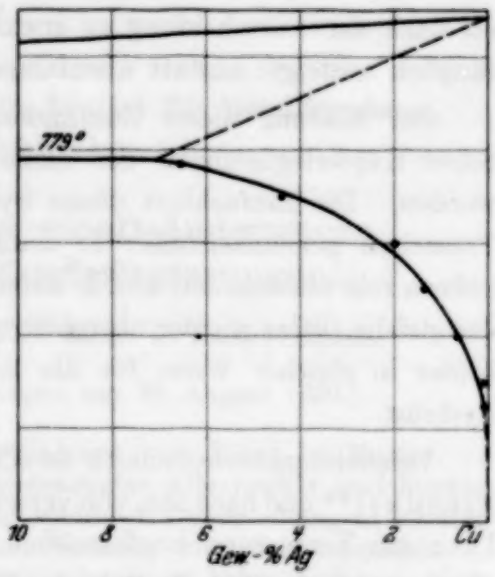


Fig. 2. Sättigungsgrenze der Cu-reichen Mischkristalle im System Ag—Cu.

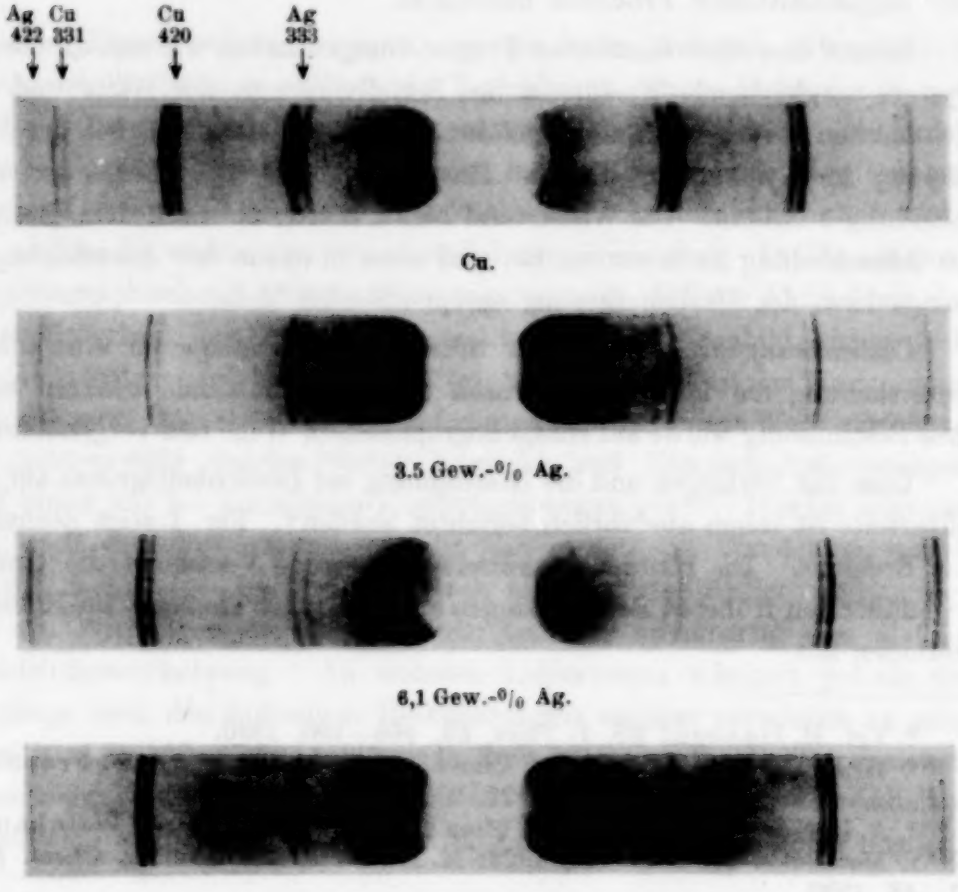
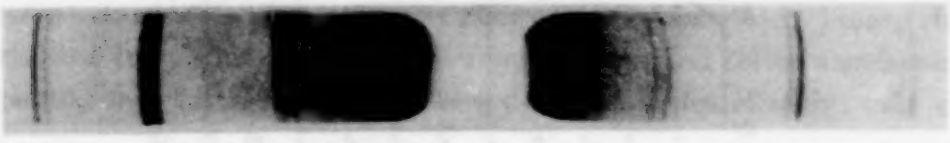


Fig. 3. Präzisionsaufnahmen von Cu-Ag-Legierungen (neben Ag) nach dem Abschrecken bei 770°.

Die in gleicher Weise festgelegte Sättigungsgrenze auf der Kupferseite zeigt Fig. 2. Hierzu wurden entsprechend Tabelle 1 eine Anzahl von Legierungen verschiedenen Wärmebehandlungen unterworfen. Die Glühungen wurden über 300° im Vakuum, darunter im Ölbade vorgenommen. Um die erforderliche Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung zu erreichen, wurden Differentialmessungen gegen Silber durchgeführt. Hierzu wurden in die in Form von 5 mm starken Stäbchen vorliegenden Proben vor der Behandlung Silberstifte von 3,5 mm Durchmesser quer eingesetzt, und die Proben wurden dann zylindrisch abgedreht. Die an den fertig behandelten

Bei 770° abgeschreckt und darauf bei 600° 5 Stdn. angelassen.



Bei 770° abgeschreckt und darauf bei 400° 6 Stdn. angelassen.

Bei 770° abgeschreckt und darauf bei 300° 24 Stdn. angelassen.

Fig. 4. Präzisionsaufnahmen einer Cu-Ag-Legierung mit 10,5 Gew.-% Ag, nach dem Abschrecken bei 770° und längerem Anlassen auf verschiedene Temperaturen.

Proben in gleicher Weise wie früher* aufgenommenen Präzisionsaufnahmen, von denen Fig. 3 und 4 eine Auswahl zeigen, enthalten neben den ($K\alpha$-) 420- und 331-Linien der Legierungen auch die 333- und 422-Linien des Silbers. Die 333-Linien des Silbers allein genügen, um an Hand der gut bekannten Gitterkonstante des Silbers $a = 4{,}077_7$ Å den genauen rechnerischen Abstand Probe—Platte und mit diesem Abstand die Gitterkonstanten der Legierungen zu bestimmen. Tabelle 1 und Fig. 5 bringen das Ergebnis der Ausmessungen.

* G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481—490, 1930; N. Ageew u. G. Sachs, a. a. O.

Hieraus ergibt sich in der früher mitgeteilten Weise die Sättigungskurve Fig. 2. Die Sättigungskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Auf der Silberseite löst sich danach in Gewichtsanteilen ausgedrückt im Höchstfalle fast die gleiche Menge Kupfer wie auf der Kupferseite Silber. In Atomanteilen sind es jedoch nur rund 4% Silber gegenüber 14% Kupfer. Dieses unterschiedliche Verhalten zweier sonst einander so ähnlicher Stoffe ist zunächst auffallend.

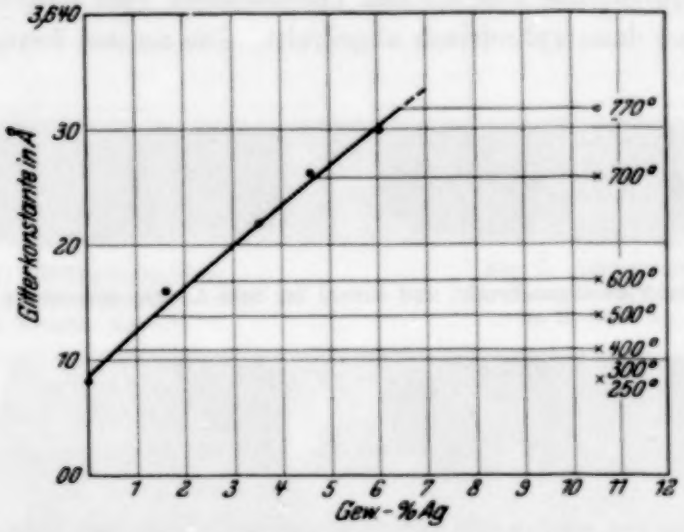


Fig. 5. Gitterkonstanten abgeschreckter und bei verschiedenen Temperaturen angelassener kupferreicher Cu-Ag-Legierungen.

Vielleicht hängt dies jedoch damit zusammen, daß die ganze Sättigungskurve bei sonst gleichartigem Verlauf auf der Kupferseite gegenüber der auf der Silberseite zu höheren Temperaturen verschoben erscheint.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von verschieden behandelten Kupfer-Silberlegierungen.

Zusammensetzung		Behandlung		Gitterkonstante
Gew.-% Ag	Atom-% Ag	Abgeschreckt von	Geglüht bei	Å
0	0	—	—	$3{,}608_1$
1,6	0,95	770°, 6 Stdn.	—	$3{,}615_7$
3,5	2,1	770 , 6 „	—	$3{,}621_8$
4.6	2,75	770 , 6 „	—	$3{,}626_2$
6,1	3,7	770 , 6 „	—	$3{,}629_7$
10,5	6,5	770 , 6 „	—	$3{,}631_7$
10,5	6,5	770°, 6 Stdn.	700°, 5 Stdn.	$3{,}625_8$
10,5	6,5	770 , 6 „	600 , 5 „	$3{,}616_9$
10,5	6,5	770 , 6 „	500 , 5 „	$3{,}613_8$
10,5	6,5	770 , 6 „	400 , 6 „	$3{,}610_8$
10,5	6,5	770 , 6 „	300 , 24 „	$3{,}608_9$
10,5	6,5	770 , 6 „	250 , 191 „	$3{,}609_0$

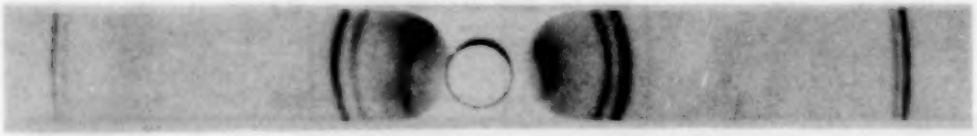
Tabelle 2. Löslichkeit von Silber in Kupfer bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur °C	Gitterkonstante Å	Silbergehalt Gew.-%	Silbergehalt Atom-%	Bemerkungen
250	$3{,}609_0$	0,1	0,1	
300	$3{,}608_9$	0,1	0,1	
400	$3{,}610_8$	0,6	0,4	
500	$3{,}613_8$	1,4	0,8	
600	$3{,}616_9$	2,1	1,2	
700	$3{,}625_8$	4,6	2,7	
770	$3{,}631_7$	6,5	4,0	
(779)	—	(7,0)	(4,3)	Extrapoliert

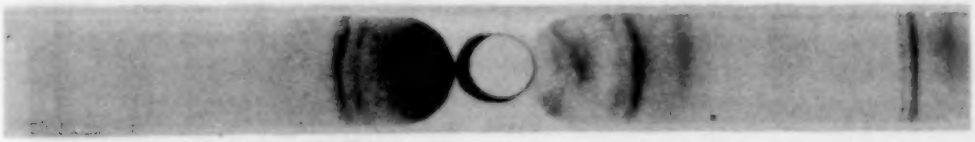
Es entspricht dies etwa auch dem um 100° höheren Schmelzpunkt des Kupfers, sowie seiner um den gleichen Betrag höheren charakteristischen Temperatur.

Untersuchungen an silberreichen Legierungen.

Der Ausscheidungsvorgang. Präzisionsaufnahmen von einer abgeschreckten und danach auf geeignete Temperaturen und Zeiten angelassenen Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu lassen den Zerfall des Mischkristalls ent-



Bei 800° abgeschreckt.



1008 Stdn. bei 150° angelassen.

Fig. 6. Präzisionsaufnahmen einer Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu; bei 800° abgeschreckt und bei 150° angelassen.

sprechend Fig. 6 bis 9 daran erkennen, daß neue verwaschene Linien auftreten. Bei einer bestimmten Anlaßtemperatur nimmt die Intensität dieser Linien mit der Anlaßdauer auf Kosten der ursprünglichen zu, bis diese mit der völligen Entmischung der übersättigten Mischkristalle verschwunden sind. Ihren Ort ändern die neuen Linien dabei nicht, wenigstens nicht innerhalb der wegen der Verwaschenheit geringen Meßgenauigkeit. Auch die ursprünglichen Linien bleiben, wie Fig. 10 an zwei Beispielen zeigt,

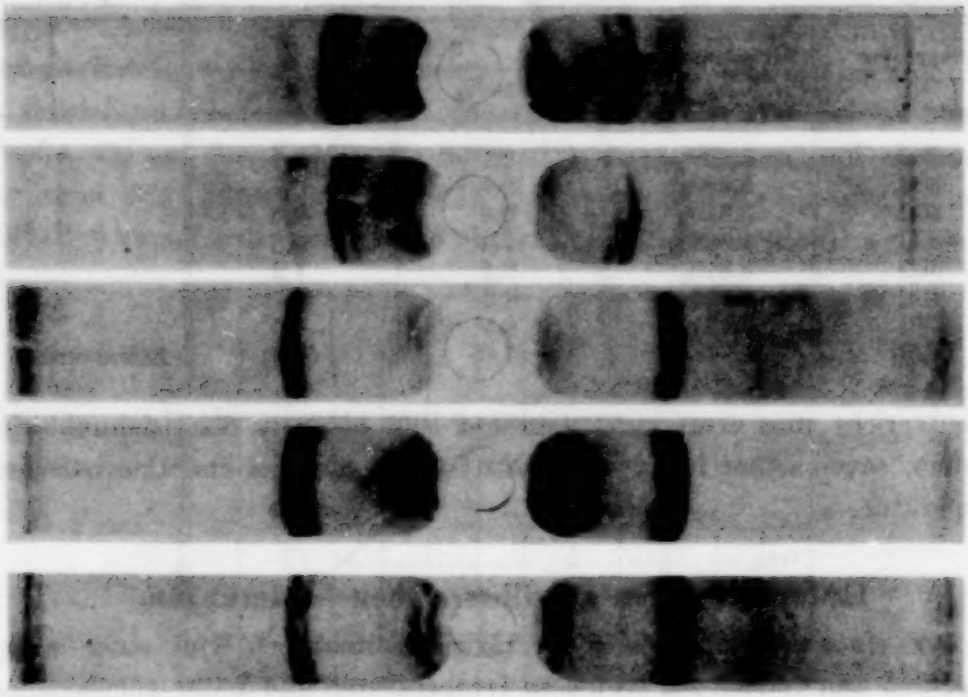


Fig. 7.
Präzisionsaufnahmen einer Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu; bei 800° abgeschreckt und bei 200° angelassen.

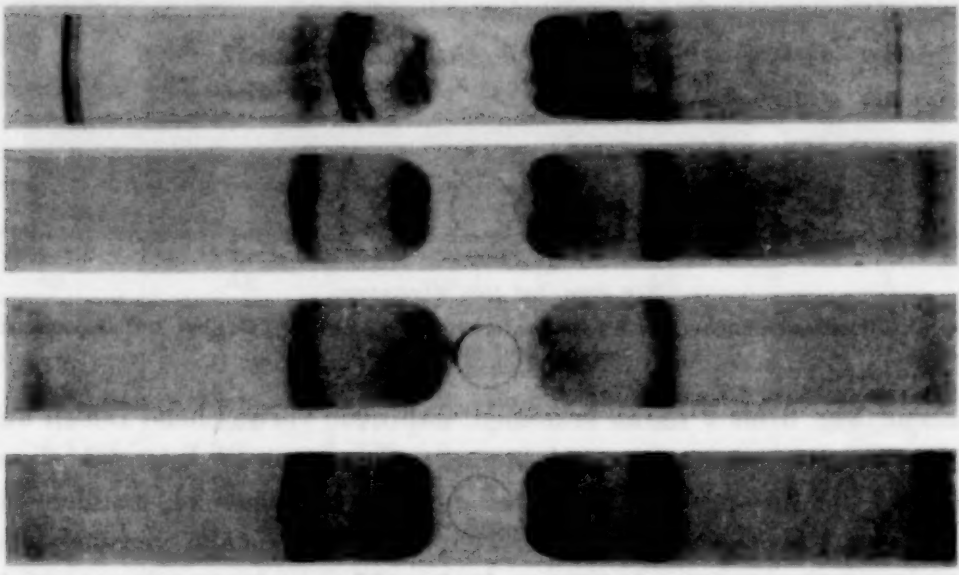


Fig. 8.
Präzisionsaufnahmen einer Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu; bei 800° abgeschreckt und bei 250° angelassen.

unverändert am gleichen Ort und auch in ihrem Aussehen (Körnigkeit). Nach längerem Anlassen nimmt dann die Verwischung der neuen Linien ab

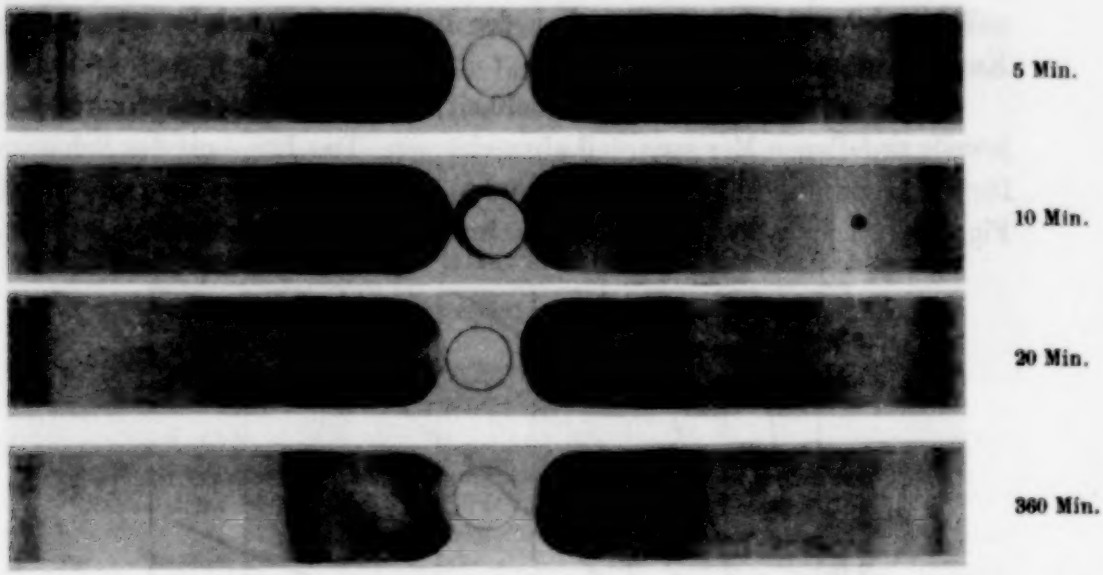


Fig. 9. Präzisionsaufnahmen einer Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu; bei 800° abgeschreckt und bei 300° angelassen.

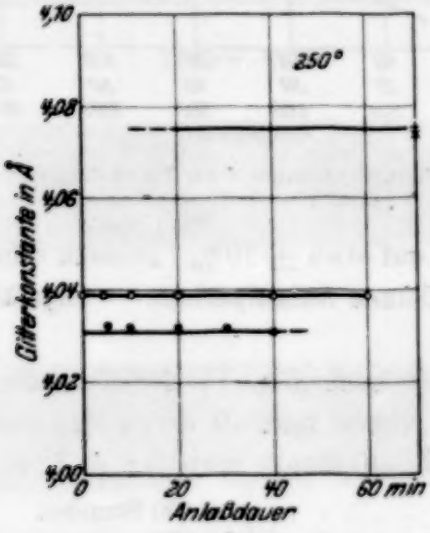


Fig. 10. Gitterkonstanten von übersättigten silberreichen Ag-Cu-Legierungen während des Zerfalls.

Zeichenerklärung: ● × 7,5 Gew.-% Cu O + 6,3 Gew.-% Cu
● O Übersättigter Mischkristall × + Neues Gitter, stark verwaschen.

und schließlich spaltet sich das $K\alpha$-Dublett scharf auf, als Zeichen dafür, daß das neue Gitter sich nunmehr dem endgültigen ungestörten Zustand nähert.

Beim Anlassen ändert sich also danach die Konzentration des übersättigten Mischkristalls nicht allmählich, wie es z. B. bei Al-Cu-Legierungen beobachtet war*. Es entstehen vielmehr örtlich Gitterbereiche, die bis zur völlig stabilen Konzentration (bei der betreffenden Anlaßtemperatur) an Kupfer verarmt sind.

Diese Tatsache bietet die Möglichkeit, nach den Röntgenaufnahmen den jeweils zerfallenen Mengenanteil abzuschätzen. Das Ergebnis der Schätzung für die Legierung mit 6,3% Cu bei verschiedenen Anlaßtemperaturen zeigt Fig. 11. Die von sechs Beobachtern unabhängig vorgenommenen

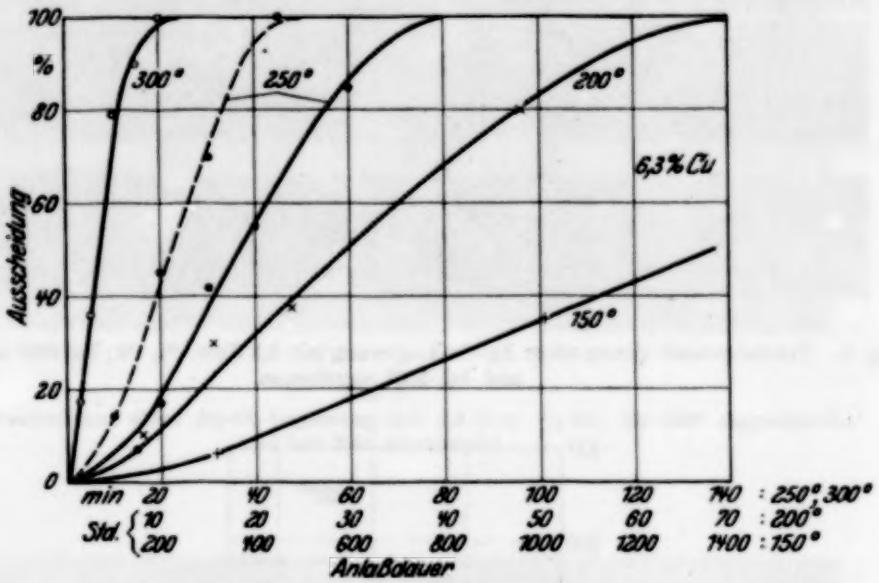


Fig. 11. Kinetik des Entmischungsvorganges einer Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu bei verschiedenen Temperaturen.

Schätzungen decken sich auf etwa ± 10%. Danach schreitet der Zerfall — anscheinend nach einer kleinen Anlaufperiode — ungefähr proportional der Anlaßdauer fort.

Sehr eigentümlich ist nach Fig. 11 der Temperatureinfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit. Nimmt man als deren Maß etwa die Zeit, bei der 50% des übersättigten Mischkristalls zerfallen sind, so erhält man bei

150°	∼1400	Stunden
200	30	„
250	(22 u. 37)	30 Minuten
300	7	„

Während danach die Reaktion bei 150° rund 50mal so langsam wie bei 200° und bei 200° ebenfalls rund 50mal so langsam wie bei 250° vor sich geht, verläuft sie bei 250° nur rund viermal so langsam wie bei 300°.

* Frhr. v. Göler u. G. Sachs, a. a. O.

Bei verschiedenen Konzentrationen geht der Entmischungsvorgang, wie Fig. 12 zeigt, grundsätzlich gleichartig vor sich. Eine zahlenmäßige Feststellung der Konzentrationsabhängigkeit scheiterte jedoch daran, daß in den Legierungen mit geringstem Kupfergehalt auch im abgeschreckten Zustand in den Röntgenaufnahmen Linien der bei niedriger Temperatur

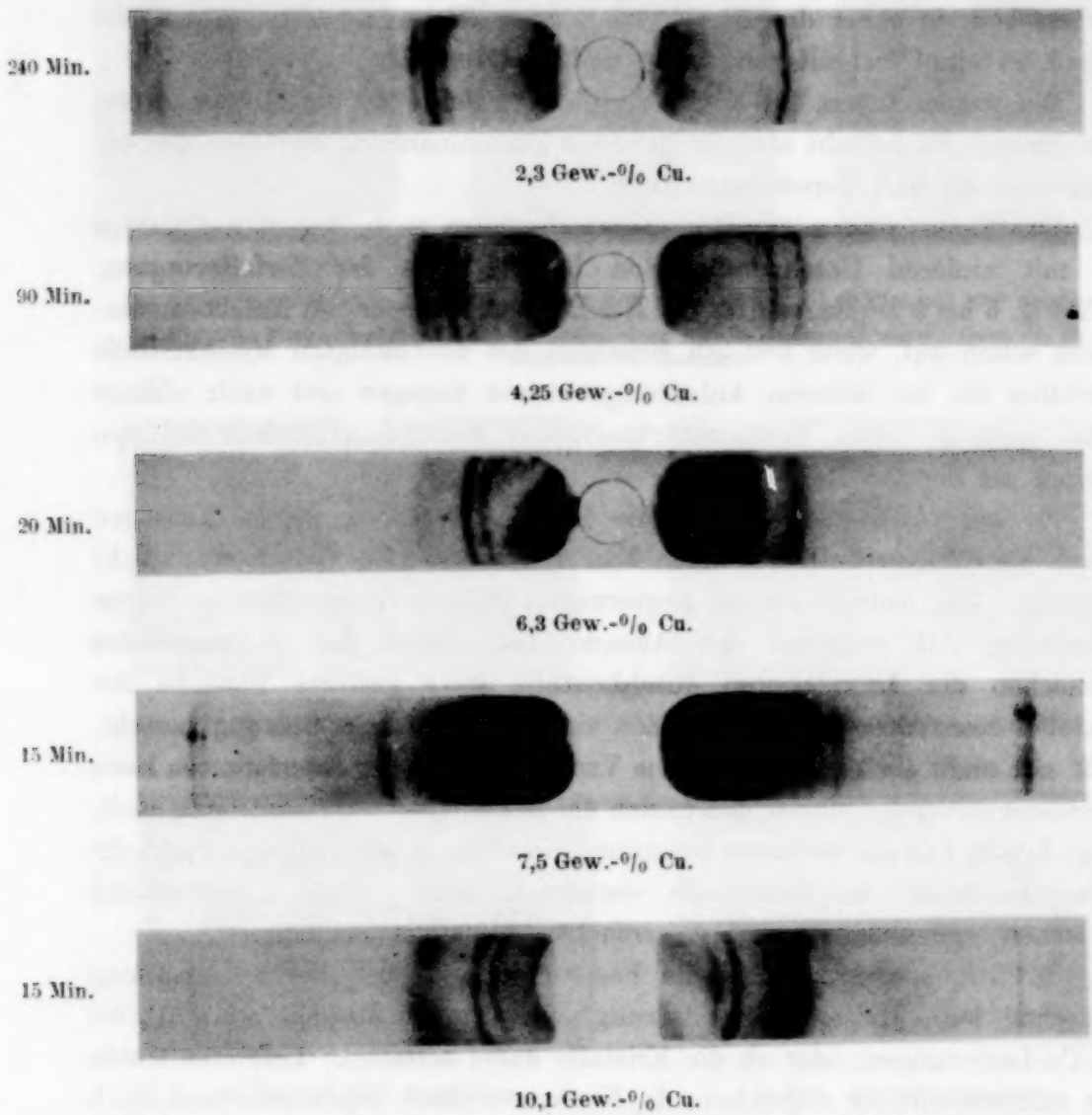


Fig. 12. Präzisionsaufnahmen von Ag-Cu-Legierungen mit verschiedenem Cu-Gehalt; bei 770° abgeschreckt und bei 250° etwa bis zur Hälfte der Ausscheidung angelassen.

stabilen Konzentration auftraten und somit kein eindeutiger Materialzustand vorlag. Jedenfalls genügte das Glühen vor dem Abschrecken (770° sechs Stunden) bei diesen Legierungen noch nicht, um alles in Lösung zu bringen. Fig. 12 läßt nur ungefähr erkennen, daß die Zerfallsgeschwindig-

keit mit der Konzentration zunimmt*, und zwar besonders stark bei größeren Kupfergehalten. Bei der Legierung mit 11% Cu ist die Zerfallsgeschwindigkeit praktisch die gleiche wie bei der Legierung mit 7,5% Cu, die sehr nahe der Sättigungsgrenze (bei 770°, vgl. Fig. 1) liegt. Anwesende Kupferteilchen haben also hierauf nur geringen Einfluß.

Die neuentstandenen Linien nach Fig. 1 sind ferner um so stärker verwaschen, je höher der Kupfergehalt ist. Beim niedrigsten Kupfergehalt ist eine Verbreiterung nicht mehr festzustellen.

Wir werden sehen, daß auch die anderen Effekte mit der Konzentration zunehmen. Es besteht also ein gewisser Zusammenhang zwischen Linienverbreiterung und Veredelungseffekt.

Das Scharfwerden der Röntgeninterferenzen nach längerem Anlassen ist mit anderen Geschwindigkeiten behaftet wie der Zerfallsvorgang. Wie Fig. 6 bis 9 zeigen, spaltet das $K\alpha$-Dublett bei niedrigen Anlaßtemperaturen schon auf, wenn erst ein Bruchteil des übersättigten Mischkristalls zerfallen ist, bei höheren Anlaßtemperaturen dagegen erst nach völliger Ausscheidung. Der Temperaturkoeffizient des Scharfwerdens ist also kleiner als der des Zerfalls.

Es hat uns dann besonders die Frage interessiert, welche Aussagen durch die Röntgenuntersuchungen über den Zustand des Gitters ermöglicht werden. Die Aufnahmen an Legierungen höherer Konzentration zeigen durchweg, daß während der Ausscheidung neben fast störungsfreien Bereichen der übersättigten Mischkristalle stark gestörte Bereiche der stabilen Konzentrationen vorhanden sind. Worin diese Störung besteht, läßt sich nicht eindeutig sagen. Die Verwaschenheit der Interferenzen kann entweder davon herrühren, daß es sich um sehr kleine Gitterbereiche handelt, oder davon, daß starke innere Spannungen auftreten, die vielleicht durch die ausgeschiedenen Kupferkristalle verursacht sind. Eine Entscheidung zwischen beiden Annahmen ist versuchsmäßig nicht möglich.

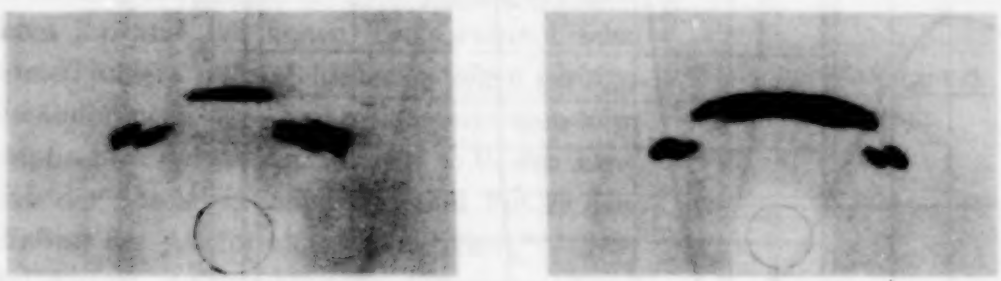
Wichtig erschien jedoch die Feststellung, ob sich die Ausscheidung innerhalb jedes Kristalls ohne Störung seiner Einheit abspielt, wie z. B. bei Al-Cu-Legierungen, oder ob die Kristalle dabei zerfallen. Letzteres wurde als wahrscheinlicher angesehen, da die Anwesenheit ungestörter und stark gestörter Bereiche innerhalb desselben Kristalls schwer vorstellbar ist. Es wurden daher durch langsame Erstarrung im Vakuumofen** Proben hergestellt, die dem Röntgenbild nach aus einem oder mehreren Kristallen bestanden. Diese waren zunächst chemisch nicht homogen. Nach längerem

* Vgl. P. Schaller, Diss. Frankfurt a. M. 1927, S. 29.
** G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **62**, 473–493, 1930.

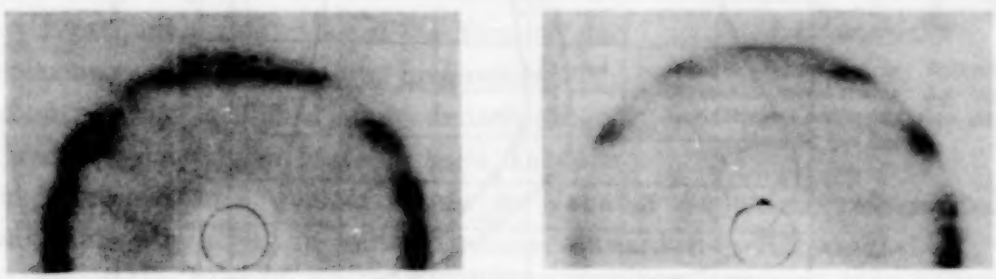
Glühen bei 770° wurden diese Kristalle dann homogen und beim Abschrecken blieben sie, wie Fig. 13 und 14 an einer Probe mit 6,5% Cu zeigen, erhalten.

Bei 800° abgeschreckt. 20 Min. bei 250° angelassen. 40 Min. bei 250° angelassen.

Fig. 13. Drehaufnahmen eines Kristalls einer Ag-Cu-Legierung mit 6,5 Gew.-% Cu während des Zerfalls.



Bei 800° abgeschreckt. 20 Min. bei 250° angelassen.



40 Min. bei 250° angelassen. 20 Stdn. bei 250° angelassen.

Fig. 14. Präzisionsaufnahmen eines Kristalls einer Ag-Cu-Legierung mit 6,5 Gew.-% Cu während des Zerfalls.

Beim Anlassen zerfielen sie nun aber größtenteils in ein ungeordnetes Haufwerk kleiner Kristalle.

Eigentümlicherweise ergab sich auch beim umgekehrten Vorgang ein ganz gleichartiger Mechanismus wie beim Abschrecken und Zerfallen.

Ein durch langsame Abkühlung gewonnener Kristall (mit Einlagerungen von Kupfer), der schnell auf hohe Temperatur gebracht, hier kurze Zeit gehalten und dann abgeschreckt wurde, zeigte die Linien des kupferarmen neben

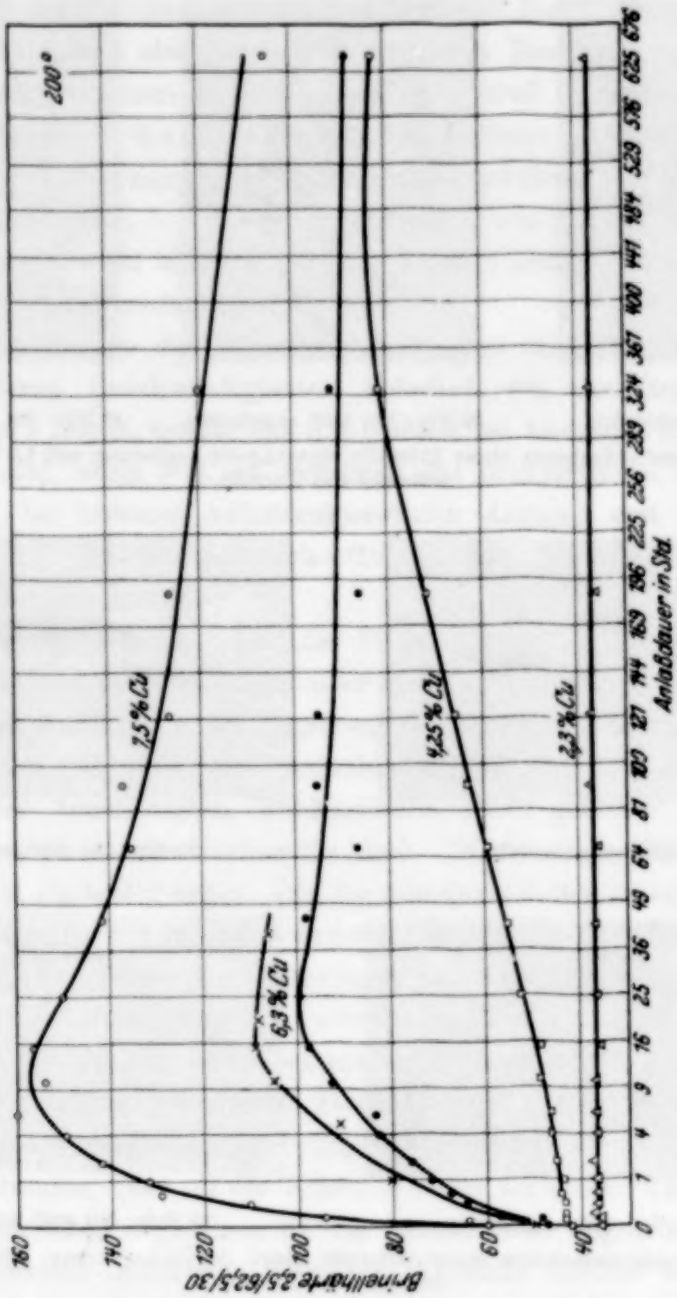


Fig. 15. Änderung der Brinellhärte abgeschreckter Ag-Cu-Legierungen während des Anlassens bei 200°.

denen des kupferreichen Mischkristalls. Er zeigte also nur die Linien beider Grenzkonzentrationen und nicht den Erwartungen gemäß ein allen dazwischen liegenden Konzentrationen entsprechendes breites Band. Die Lösung des Kupfers bei hoher Temperatur erfolgt also auch gewissermaßen

unstetig. Ferner waren auch dann auf den neuen Linien nicht einzelne Kristallreflexe vorhanden, sondern die Linien fast kontinuierlich geschwärzt. Der Kristall war also ebenfalls zerfallen wie beim Anlassen nach dem Abschrecken.

Härte. Eine Anzahl von Legierungen wurden von 770° abgeschreckt und auf verschiedene Temperaturen angelassen und ihre Kugeldruckhärte* (2,5 mm-Kugel, 62,5 kg Belastung, 30 Sekunden) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Fig. 15 bis 17 zusammengestellt.

Zunächst ist zu sagen, daß die Härtewerte sich schlecht reproduzieren ließen, wie z. B. aus den Kurven in Abb. 17 zu erkennen ist. Abweichungen der Werte in gleichartigen Versuchsreihen um 30 und mehr Prozente waren keine Seltenheit. Die Ursache hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß die silberreichen Legierungen ihren Zustand bei hohen Temperaturen sehr schnell ändern und infolgedessen gegen geringe Veränderungen der Abschreckbedingungen sehr empfindlich sind. Fig. 18 zeigt z. B. den Einfluß der Abschrecktemperatur und Fig. 19 den Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit**. Die Erkenntnis der wichtigsten Zusammenhänge wird dadurch jedoch nicht wesentlich beeinträchtigt.

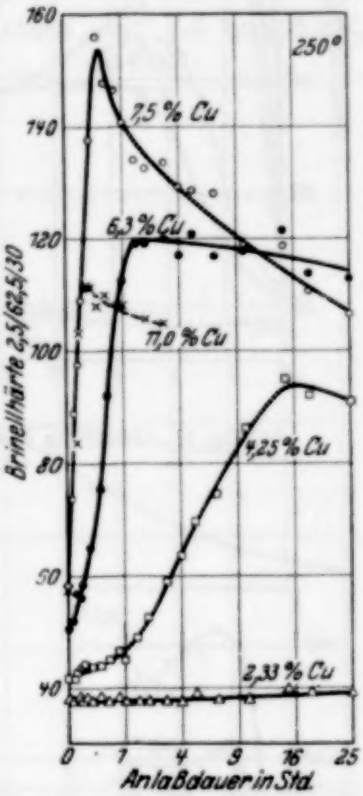


Fig. 16. Änderung der Brinellhärte abgeschreckter Ag-Cu-Legierungen während des Anlassens bei 250°.

Es sei auch nochmals auf die Neigung der Legierungen zur Gasaufnahme hingewiesen***. An der Luft geglühte und danach abgeschreckte Legierungen härteten beim Anlassen viel langsamer und weniger als die im Vakuum geglühten und ergaben auch von Fall zu Fall in weiten Grenzen schwankende Härtewerte.

Über den Einfluß der Konzentration bei 200, 250 und 300° Anlaßtemperatur geben Fig. 15 bis 17 Aufschluß. Bei allen Legierungen und Temperaturen oberhalb 200° fällt die Härte — soweit feststellbar — nach

---

* Dem Losenhausenwerk, Düsseldorf-Grafenberg, sind wir für Überlassung eines Härteprüfers zu Dank verpflichtet, der Fa. C. Reichert, Wien, für die Überlassung eines Meßmikroskops.

** Vgl. A. L. Norbury, a. a. O.

*** N. Ageew u. G. Sachs, a. a. O.

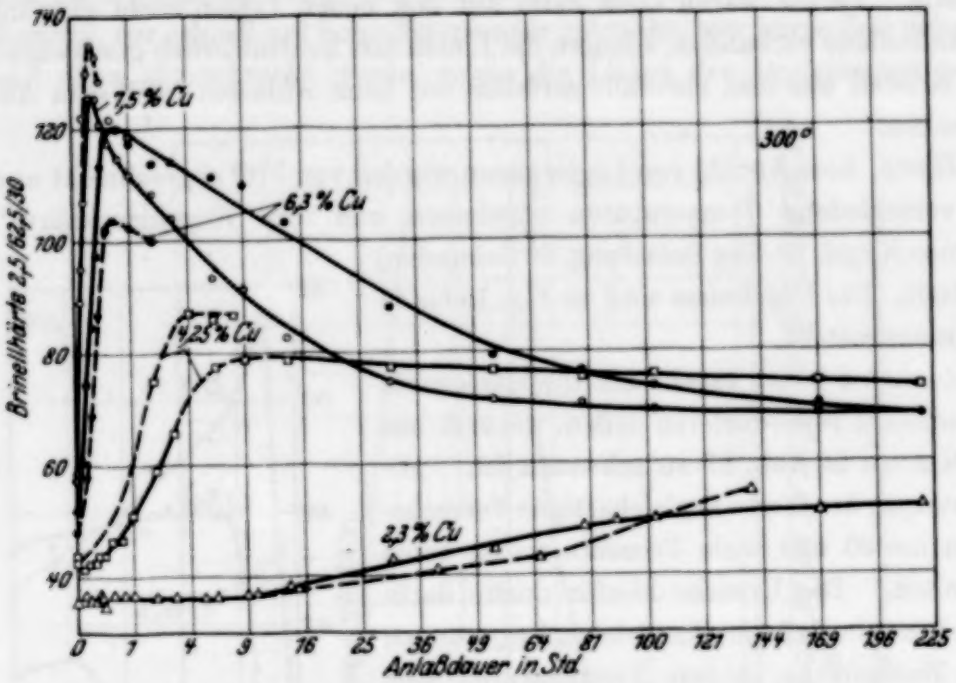


Fig. 17. Änderung der Brinellhärte abgeschreckter Ag-Cu-Legierungen während des Anlassens bei 300°.

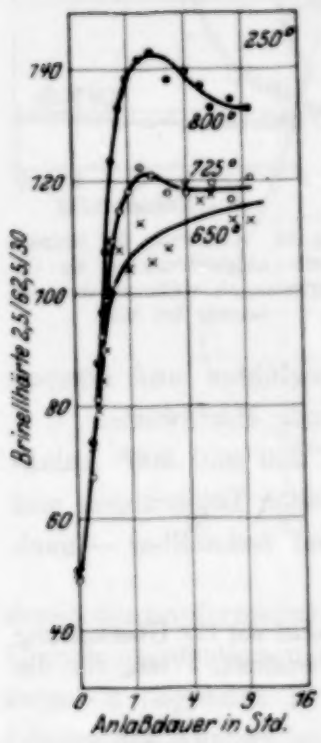


Fig. 18.

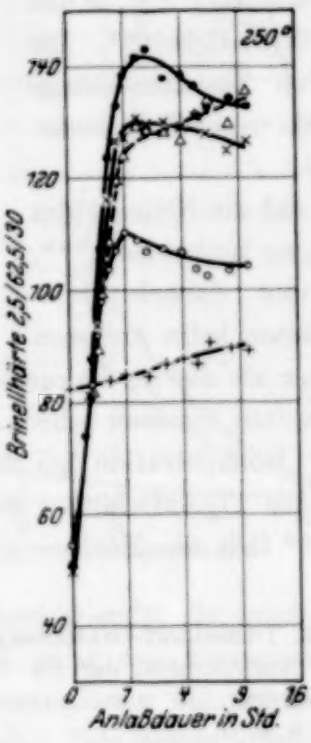


Fig. 19.

Fig. 18. Einfluß der Abschrecktemperatur auf die Änderung der Brinellhärte einer Ag-Cu-Legierung mit 6,6 % Cu während des Anlassens bei 250°.

Fig. 19. Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit auf die Änderung der Brinellhärte einer Ag-Cu-Legierung mit 6,6 % Cu während des Anlassens bei 250°.

● Abgeschreckt in kaltem Wasser.
× " " Wasser von 50°.
△ " " Öl.
○ " " siedendem Wasser.
\+ " " Luft.

Überschreiten eines Höchstwertes wieder ab. Je höher der Kupfergehalt, desto schneller der Anstieg und Abfall. Bei der Legierung mit 2,3% Cu ist der Höchstwert anscheinend auch bei 300° innerhalb rund 200 Stunden noch nicht erreicht. Die Kurven der Legierungen mit niedrigem Kupfergehalt steigen auch erst nach einer längeren Anlaufzeit auf, ähnlich wie es schon in anderen Systemen beobachtet ist.

Über den Einfluß der Anlaßtemperatur geben die in Fig. 20 und 21 zusammengestellten Versuche an den Legierungen mit 7,5 und 6,3%

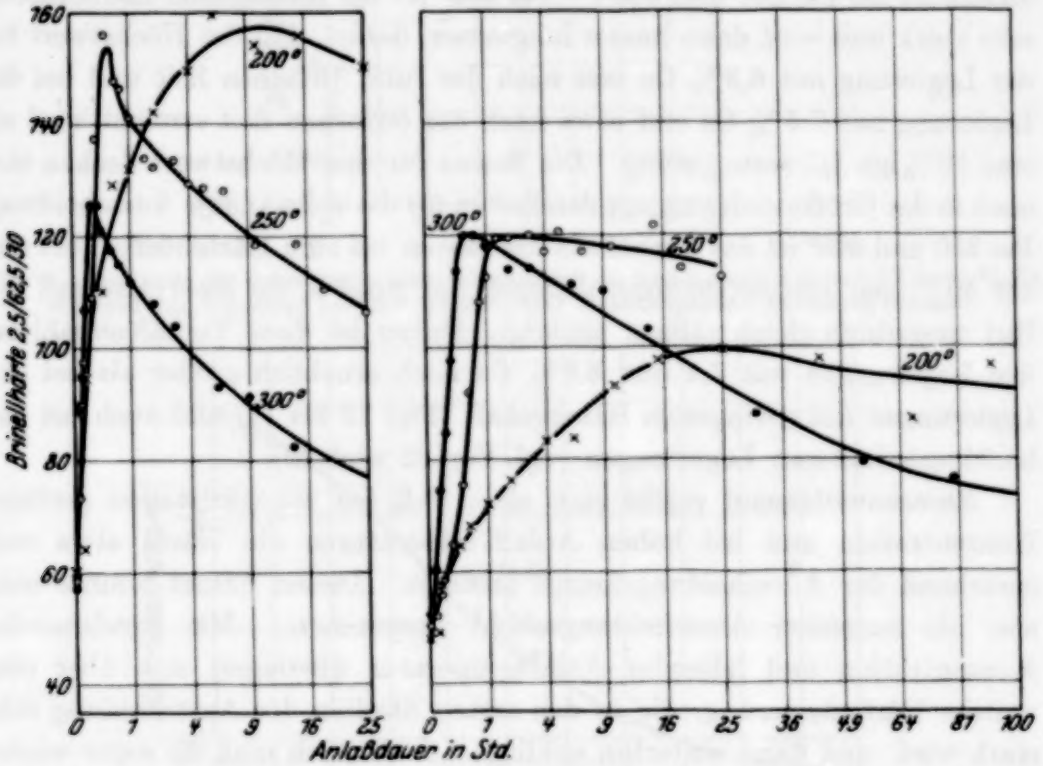


Fig. 20. Fig. 21.

Fig. 20. Änderung der Brinellhärte einer abgeschreckten Ag-Cu-Legierung mit 7,5 Gew.-% Cu während des Anlassens bei verschiedenen Temperaturen.

Fig. 21. Änderung der Brinellhärte einer abgeschreckten Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu während des Anlassens bei verschiedenen Temperaturen.

Cu Aufschluß. Bei den beiden Legierungen werden 50% der maximalen Härtesteigerung etwa nach folgenden Zeiten erreicht:

	Bei 200°	250°	300°
7,5% Cu . . .	20 Minuten	4 Minuten	2 Minuten
6,3% Cu . . .	100 „	30 „	5—10 „

50° Temperaturerhöhung bewirken danach im ganzen Intervall zwischen 200 und 300° eine Steigerung der Härtungsgeschwindigkeit auf rund das Dreifache.

Vergleichen wir diese Zeiten mit denjenigen, welche oben aus den Röntgenaufnahmen für den halben Ablauf des Zerfallsvorgangs bei der Legierung mit 6,3% Cu geschätzt sind, so zeigt sich je nach der Temperatur ein ganz verschiedener Zusammenhang. Bei 250 und 300° geht die Härtung praktisch gleichzeitig mit der Ausscheidung vor sich. Bei 200° dagegen wird die gleiche Härte etwa nach zwei Stunden erreicht, während 50% Ausscheidung erst nach 30 Stunden festgestellt sind.

Dabei fällt noch besonders auf, daß der Härteverlauf bei 200° ganz anders ist als bei 250 und 300°. Bei 200° ist der anfängliche Härteanstieg sehr stark und wird dann immer langsamer, derart, daß der Höchstwert bei der Legierung mit 6,3% Cu erst nach der rund 15fachen Zeit und bei der Legierung mit 7,5% Cu erst etwa nach der 50fachen Zeit erreicht wird als eine 50%ige Härtesteigerung. Die Zeiten für den Höchstwert decken sich auch in der Größenordnung mit den Zeiten für die vollständige Ausscheidung. Bei 250 und 300° ist das Verhältnis der Zeiten bis zum Härtehöchstwert und zur 50%igen Härtesteigerung dagegen nur rund 5, da die Härte mit der Zeit wesentlich gleichmäßiger ansteigt. Ferner ist diese Verhältniszahl bei den Legierungen mit 7,5 und 6,3% Cu noch erheblich größer als bei den Legierungen mit geringerem Silbergehalt (Fig. 15 bis 17) und auch bei den hochkupferhaltigen Legierungen (vgl. Fig. 32 und 33).

Zusammenfassend ergibt sich also, daß bei Mischkristallen geringer Konzentration und bei hohen Anlaßtemperaturen die Härte etwa entsprechend der Ausscheidungsmenge ansteigt. Diesen Effekt könnte man also als normalen Ausscheidungseffekt ansprechen. Mit zunehmender Konzentration und fallender Anlaßtemperatur überlagert sich aber eine weitere Härtesteigerung, die in den ersten Stadien der Ausscheidung sehr stark wird und dann weiterhin abklingt. Schließlich muß sie sogar wieder abnehmen, da die bei niedriger Anlaßtemperatur erreichte Höchsthärte keineswegs über der bei höheren Temperaturen liegt. Die Ursache dieses anormalen Härteeffektes ist bisher nicht anzugeben. Man könnte vermuten, daß es sich um innere Spannungen handelt, welche die Ausscheidung begleiten. Die starke Wirkung in den Anfangsstadien und der Temperatureinfluß sind mit einer solchen Auffassung verträglich. Jedoch ist nicht recht einzusehen, wodurch eine solche Wirkung innerer Spannungen zustande kommen soll. Alle Versuche, Härteeffekte mit inneren Spannungen zu verknüpfen, sind bisher erfolglos verlaufen.

Daß auch der Härteeffekt keineswegs eine banale Folge der Ausscheidungen sein kann, zeigt der Härteverlauf bei verwickelteren Wärmebehandlungen. Wird z. B. beim Anlassen entsprechend Fig. 22 die Anlaß-

temperatur erhöht, so geht die Härtesteigerung danach nicht etwa, wie man erwarten sollte, sofort schneller vor sich, sondern sie bleibt zunächst eine Zeitlang aus.

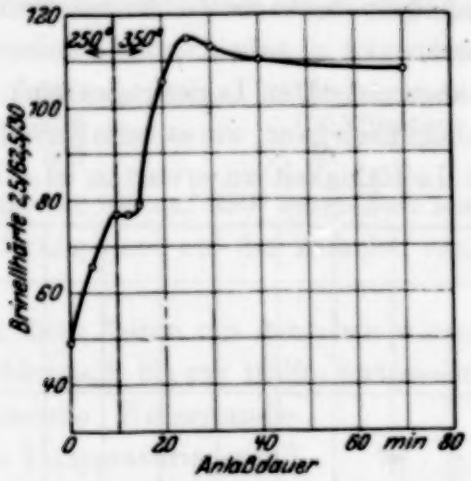


Fig. 22. Änderung der Brinellhärte einer abgeschreckten Ag-Cu-Legierung mit 6,5 Gew.-% Cu während des Anlassens bei 250° (10 Min.) und darauffolgenden Anlassens bei 350°.

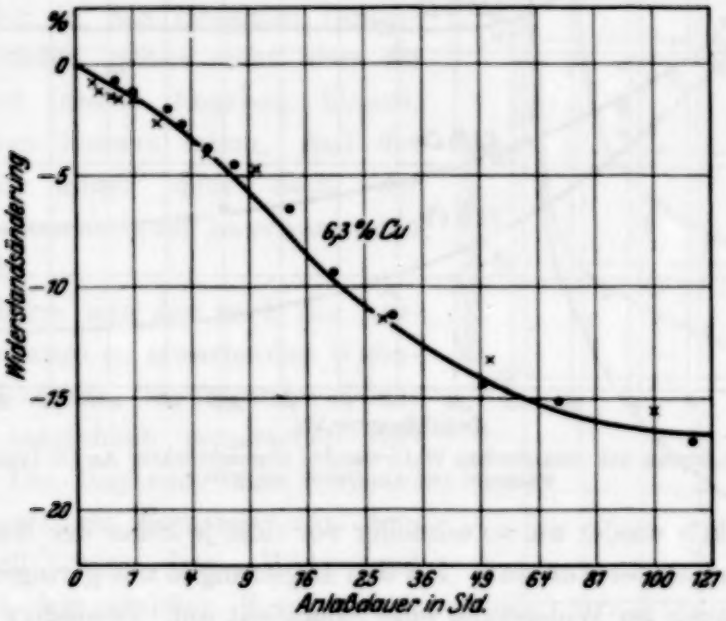


Fig. 23. Änderung des elektrischen Widerstandes einer abgeschreckten Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu während des Anlassens bei 200°.

Elektrischer Widerstand. Der Verlauf des elektrischen Widerstandes wurde ebenfalls an abgeschreckten (770°) und auf die gleichen Temperaturen angelassenen Probestäben von 5 mm Durchmesser und 60 mm Länge (50 mm Meßlänge) untersucht. Fig. 23 bis 25 bringen die Ergebnisse der Messungen bei 200, 250 und 300°. Wegen der Ungleichmäßigkeiten in der

geometrischen Gestalt der Proben sind nur die prozentualen Widerstandsänderungen angegeben. Die Streuungen in den Messungen sind recht erheblich. In Fig. 23 ist aus diesem Grunde nur die uns besonders interessierende und daher wiederholt beobachtete Kurve für die Legierung mit 6,3% Cu wiedergegeben.

Der Widerstand abgeschreckter Legierungen sinkt danach beim Anlassen dem ersten Anschein nach ganz, wie es beim Zerfall eines Mischkristalls in Kristallarten hoher Leitfähigkeit zu erwarten ist. Und zwar geht der

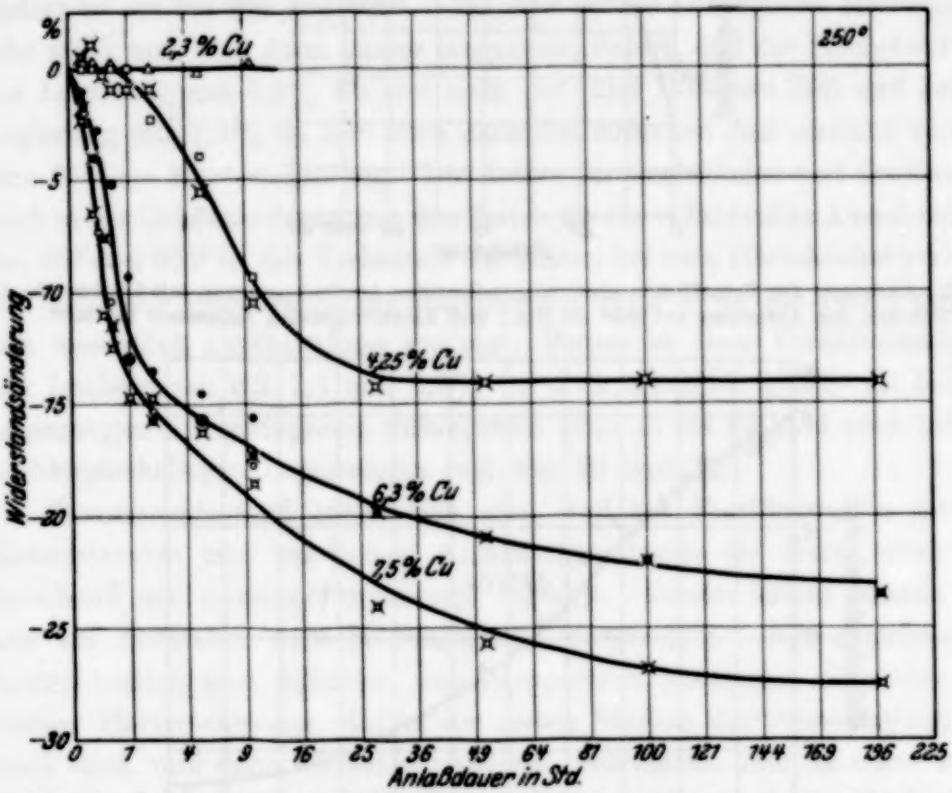


Fig. 24. Änderung des elektrischen Widerstandes abgeschreckter Ag-Cu-Legierungen während des Anlassens bei 250°.

Abfall natürlich wieder um so schneller vor sich, je höher der Kupfergehalt und die Anlaßtemperatur sind. Bei den Legierungen mit geringem Kupfergehalt tritt auch im Widerstand eine Anlaufzeit auf. Besonders eingehend ist die Legierung mit 6,3% Kupfer untersucht worden. Nach früheren Versuchen* beträgt der Unterschied in den Widerständen einer 6,3%igen und einer 0,5%igen Legierung im abgeschreckten Zustande rund 27%. Da bei 200 bis 300° etwa 0,5% Cu in fester Lösung aufgenommen werden, und da die bei höherem Kupfergehalt anwesenden Kupferkristalle einen nur wenig vom Silbermischkristall mit 0,5% Cu abweichenden Widerstand

* N. Ageew u. G. Sachs, a. a. O.

besitzen, kann auch der Widerstandsunterschied der Legierung mit 6,3% Cu im abgeschreckten und im bis zur völligen Stabilität zerfallenen Zustand mit 27% angesetzt werden.

Der Widerstand ändert sich dann bei der 6,3%igen Legierung um die Hälfte dieses maximalen Unterschiedes in folgenden Zeiten:

200°	50 Stunden
250	160 Minuten
300	20 „

Temperaturerhöhung von 200 auf 250° vergrößert also die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung rund auf das 20fache, von 250 auf 300° nur auf das Achtfache.

Vergleicht man diese Zeiten mit den oben wiedergegebenen, bei denen der Zerfall des Mischkristalls bis zur Hälfte fortgeschritten ist, so zeigt sich, daß die entsprechende Widerstandsänderung im ganzen Temperaturintervall im Durchschnitt die dreifache Zeit braucht. Die Unterschiede der Verhältniszahlen in den einzelnen Temperaturabschnitten gehen nicht über die Unsicherheit dieser Angaben hinaus. Wir ersehen hieraus schon, daß der Widerstand hinter dem nach der Gefügezusammensetzung zu erwartenden zurückbleibt.

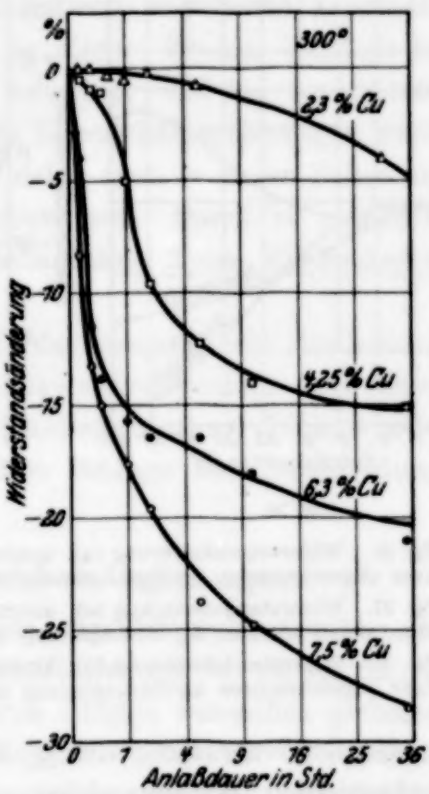


Fig. 25. Änderung des elektrischen Widerstandes abgeschreckter Ag-Cu-Legierungen während des Anlassens bei 300°.

Man kann nun den nach der Ausscheidungsmenge zu erwartenden Widerstand zahlenmäßig in folgender Weise mit dem tatsächlich gemessenen vergleichen. Die Legierung mit 6,3% Cu läßt sich als ein Gemenge aus dem Mischkristall mit dem Widerstand 100% und dem stabilen Zustand mit dem Widerstand 73% auffassen. Der Widerstand eines solchen Gemenges kann nach der Mischungsregel leicht berechnet werden, wobei nach Lichtenecker* die der Mischungsregel folgende Größe der Logarithmus des Widerstandes ist.

* K. Lichtenecker, Phys. ZS. **25**, 193—204, 225—233, 1924.

In Fig. 26 bis 28 ist der auf diese Weise rechnerisch ermittelte Widerstand der Legierung mit 6,3% Cu bei 200, 250 und 300° dem tatsächlich gemessenen gegenübergestellt.

Zum Vergleich dieser beiden Kurven ist zunächst zu bemerken, daß die Widerstandsmessungen und die röntgenographische Ausscheidungsbestimmung nicht an den gleichen Proben vorgenommen wurden. Die Unterschiede bei wiederholten Versuchsreihen bewegten sich aber etwa

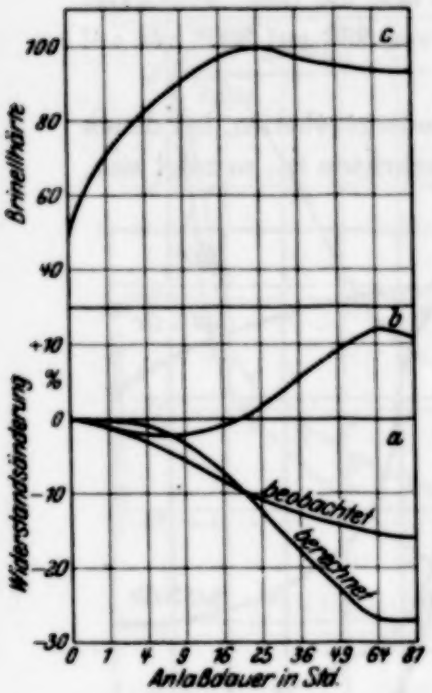


Fig. 26.

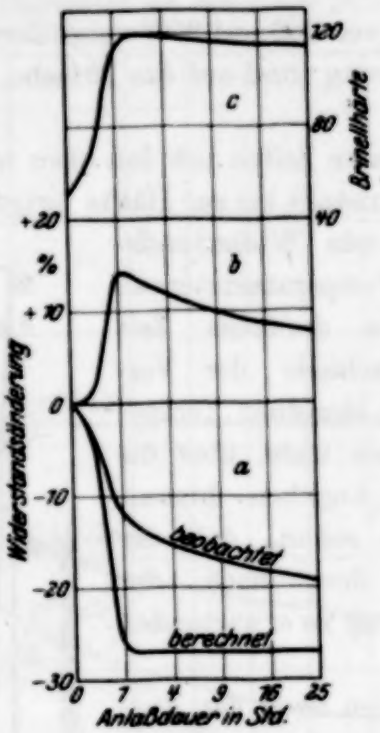


Fig. 27.

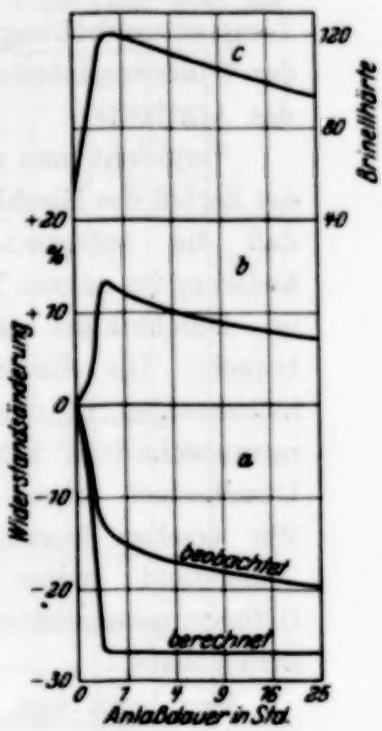


Fig. 28.

Fig. 26. Widerstandsänderung (*a*), anormale Widerstandsänderung (*b*) und Härteänderung (*c*) einer abgeschreckten Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu während des Anlassens bei 200°.

Fig. 27. Widerstandsänderung (*a*), anormale Widerstandsänderung (*b*) und Härteänderung (*c*) einer abgeschreckten Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu während des Anlassens bei 250°.

Fig. 28. Widerstandsänderung (*a*), anormale Widerstandsänderung (*b*) und Härteänderung (*c*) einer abgeschreckten Ag-Cu-Legierung mit 6,3 Gew.-% Cu während des Anlassens bei 300°.

in der Größenordnung von $\pm$ 50%. Dadurch ist natürlich die Lage der rechnerischen Widerstandskurve zur experimentellen in entsprechendem Maße unsicher. Und zwar wirkt sich dies vor allem im ersten Teil bis zu Widerstandsänderungen von etwa 10% aus. Immerhin scheint die Lage der Kurven wenigstens bei den Anlaßtemperaturen 250 und 300° qualitativ richtig zu sein.

Bei längerer Zeitdauer zeigt sich nämlich ganz eindeutig, daß der Widerstand in Wirklichkeit erheblich hinter dem nach der Ausscheidungs-

menge zu erwartenden zurückbleibt. Während die rechnerische Kurve gleichmäßig dem Endwert (— 27%) zustrebt, biegen die experimentellen Kurven oberhalb 10% Widerstandsänderung scharf ab. Sie ändern sich dann nur noch ganz langsam, aber nähern sich doch in längeren Zeiten deutlich dem Grenzwert.

Den Unterschied zwischen dem rechnerischen und dem experimentellen Widerstand kann man danach als eine anormale Widerstandsänderung ansehen. Und zwar ist diese, soweit sie mit Sicherheit anzugeben ist, eine Widerstandserhöhung, ganz wie es auch in anderen Systemen festgestellt ist*.

In den Fig. 26 bis 28 ist nun auch diese anormale Widerstandsänderung aufgetragen. Ihr Verlauf ist unter Berücksichtigung der Unsicherheit bei allen drei Temperaturen ähnlich. Sie dürfte danach etwa mit der Menge der Ausscheidung bis auf einen Höchstwert ansteigen und danach langsam abfallen. Insbesondere ist auch ihr Höchstwert annähernd konstant. Ein Vergleich mit den Härtekurven, die zu diesem Zwecke ebenfalls in Fig. 26 bis 28 eingezeichnet sind, zeigt weiterhin, daß bei den Anlaßtemperaturen 250 und 300° zweifellos beide Eigenschaftsänderungen weitgehend parallel verlaufen. Wir können sie daher auch in diesen Fällen als unmittelbare Effekte der Ausscheidung ansprechen. Damit ist natürlich noch nichts über den physikalischen Mechanismus dieser Eigenschaftsänderungen ausgesagt.

Bei der Anlaßtemperatur 200° (Fig. 26) dagegen zeigt die Härte einen ganz anderen Verlauf als die anormale Widerstandsänderung. Wie schon besprochen, ändert sich dann die Härte im Gegensatz zur Widerstandsänderung anfänglich viel stärker, als dem Betrage der Ausscheidung entspricht.

Untersuchungen an kupferreichen Legierungen.

An der Kupferseite liegen mit wenigen, grundsätzlich unwichtig erscheinenden Abweichungen gleichartige Verhältnisse vor wie an der Silberseite. Jedoch sind die maximal erreichbaren Effekte wesentlich geringer. Dies entspricht dem Umstand, daß die Löslichkeit bei den verwendeten Abschrecktemperaturen auf der Silberseite, in Atomanteilen ausgedrückt, wesentlich größer ist als auf der Kupferseite. Die größte Löslichkeit von Kupfer in Silber ist mit rund 9 Gew.-% = 14 At.-% mehr als dreimal so groß wie die von Silber in Kupfer mit rund 7 Gew.-% = 4 At.-%.

Präzisionsaufnahmen Fig. 29 und 30 einer Legierung mit 10,5 Gew.-% Ag zeigen wieder, daß nach dem Abschrecken von 770° beim Anlassen

* M. Hansen, a. a. O.

(250 und 300°) neue Linien auftreten. Die Ausscheidung des Silbers aus dem übersättigten Mischkristall geht also ganz wie auf der Silberseite örtlich bis zur völligen Stabilität bei der betreffenden Anlaßtemperatur vor sich.

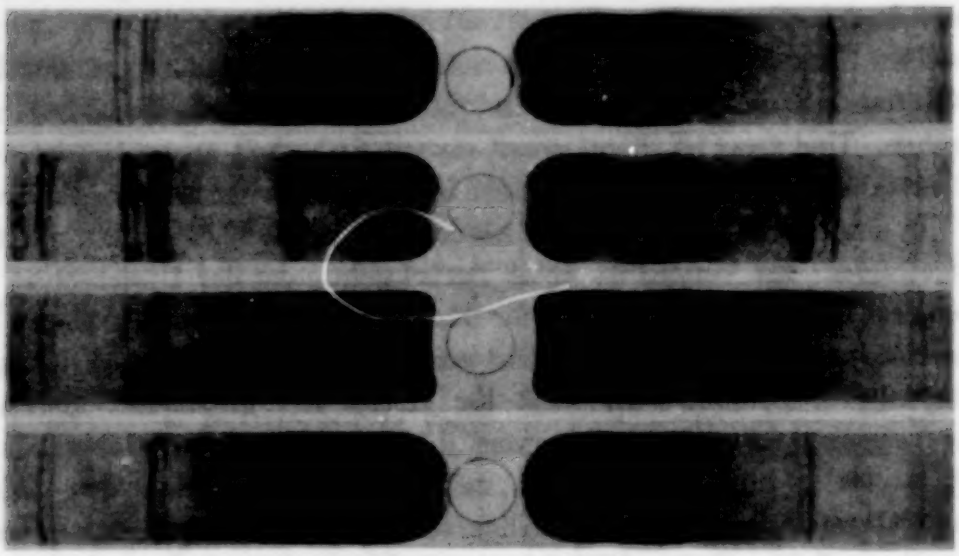


Fig. 29. Präzisionsaufnahmen einer Cu-Ag-Legierung mit 10,5 Gew.-% Ag; von 770° abgeschreckt und bei 300° angelassen.

Fig. 30. Präzisionsaufnahmen einer Cu-Ag-Legierung mit 10,5 Gew.-% Ag; von 770° abgeschreckt und 191 Stdn. bei 250° angelassen.

Der Verlauf des Zerfalls mit der Zeit bei 300° geht aus Fig. 31 hervor. In Fig. 30 ist der Zerfall bei 250° in 191 Stunden etwa zur Hälfte fortgeschritten. Die Zeiten bis zum 50%igen Zerfall sind danach:

250° . . . . . 190 Stunden
300 . . . . . 9 „

50° Temperaturerhöhung beschleunigen also den Zerfall in dem Temperaturbereich rund auf das 20fache. Bei den silberreichen Legierungen war ein ähnlich starker Temperatureinfluß erst bei niedrigeren Temperaturen, schätzungsweise 100° tiefer, festzustellen. Es könnte dabei wieder an einen Zusammenhang mit dem Zustandsschaubild gedacht werden. Die Löslichkeitskurve erscheint auf der Kupferseite gegenüber der Silberseite nach höheren Temperaturen hinaufgerückt.

Die neuen Linien in Fig. 30 sind von Anfang an fast ebenso scharf wie die des übersättigten Mischkristalls. Dies steht keineswegs im Gegensatz zu den Beobachtungen auf der Silberseite. Auch dort ist eine Verwischung der neuen Linien bei der Legierung mit 2,3 Gew.-% Cu, die etwa die gleiche Atomkonzentration an Kupfer aufweist (rund 4%) wie der an Silber ge-

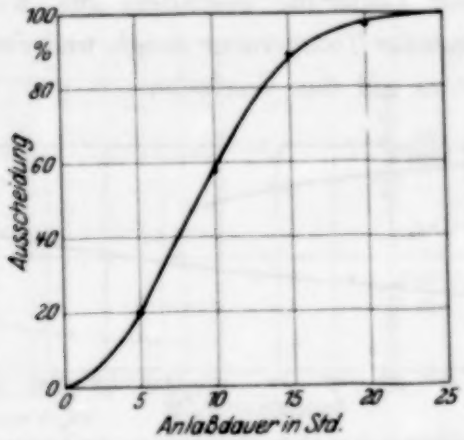


Fig. 31. Kinetik des Entmischungsvorganges einer Cu-Ag-Legierung mit 10,5 Gew.-% Ag bei 300°.

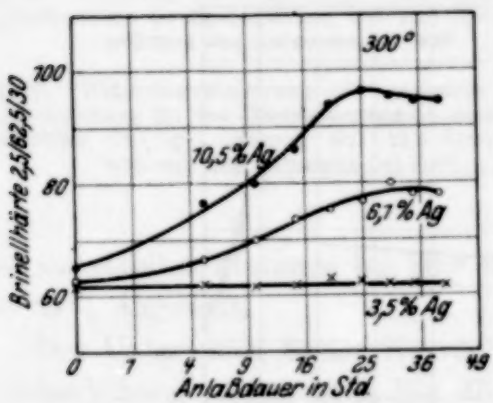


Fig. 32. Änderung der Brinellhärte abgeschreckter Cu-Ag-Legierungen während des Anlassens bei 300°.

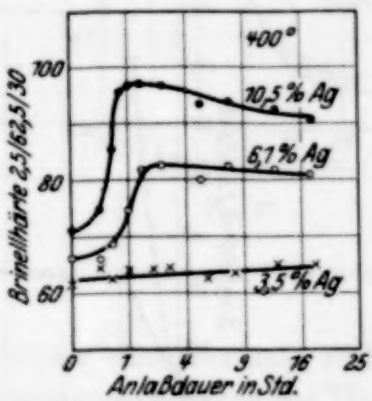


Fig. 33. Änderung der Brinellhärte abgeschreckter Cu-Ag-Legierungen während des Anlassens bei 400°.

sättigte Mischkristall in der Legierung mit 10,5 Gew.-% Ag, nicht festzustellen.

Den Verlauf der Kugeldruckhärte in verschiedenen Legierungen nach dem Abschrecken von 770° und Anlassen auf 300 und 400° geben Fig. 32 und 33 wieder. Bei den beiden höheren Konzentrationen steigt die Härte zu Beginn etwa proportional der Anlaßdauer an, biegt dann in einen Höchstwert ein und fällt schließlich langsam ab. Fig. 34 zeigt ferner die Härteänderungen der Legierung mit 10,5% Cu bei 250, 300, 350 und 400°. Eine

Härtesteigerung um die Hälfte des Höchstbetrages braucht danach etwa die folgenden Zeiten:

250°	170 Stunden
300	12 „
350	$1^1/_2$ „
400	25 Minuten

Man erkennt bei dieser Legierung besonders gut, wie der Temperaturkoeffizient mit abnehmender Temperatur steigt, und zwar im untersuchten Temperaturintervall etwa auf das Vierfache.

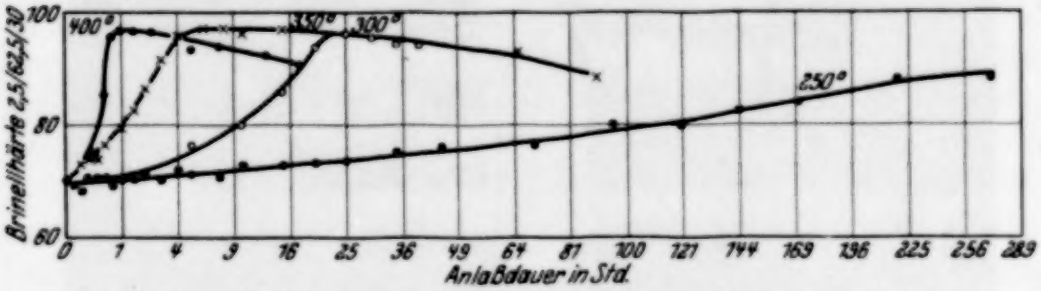


Fig. 34. Änderung der Brinellhärte einer abgeschreckten Cu-Ag-Legierung mit 10,5 Gew.-% Ag während des Anlassens bei verschiedenen Temperaturen.

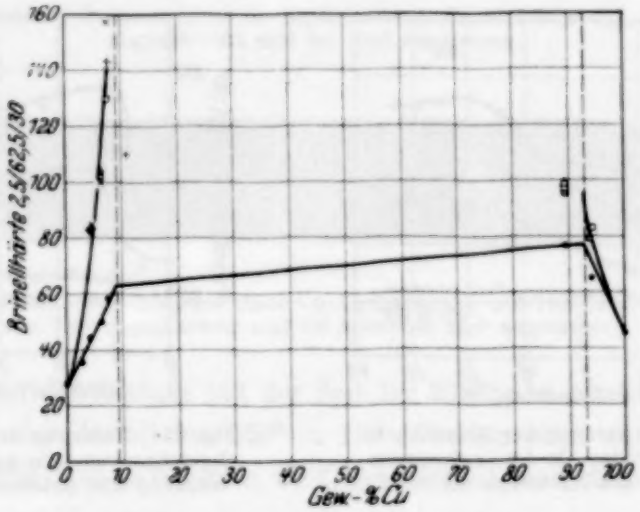


Fig. 35. Härte von Ag-Cu-Legierungen nach dem Abschrecken (●) und Höchsthärte (Mittelwerte) durch Anlassen bei 200° (×), 250° (+), 300° (○), 350° (△) und 400° (□).

Die Höchstwerte der Härte liegen, wie Fig. 35 zeigt, bei den kupferreichen Legierungen wesentlich niedriger als bei den silberreichen. Die Härtesteigerung erreicht bei der Legierung mit 10,5% Ag nur etwa 50%, bei der Legierung mit 7,5% Cu dagegen etwa 150%. Aber das Verhältnis der Härteeffekte entspricht wieder etwa dem Verhältnis der Atomkonzentrationen in den übersättigten Mischkristallen.

Der elektrische Widerstand ist nur bei der Legierung mit 10,5% Cu näher verfolgt worden. Die Veränderung beim Anlassen auf 300° einer von 770° abgeschreckten Probe zeigt Fig. 36.

In Fig. 37 ist wieder diese experimentelle Widerstandsänderung der aus dem Betrage der Ausscheidung (Fig. 31) berechneten gegenübergestellt. Der Widerstandsunterschied der Legierung im abgeschreckten

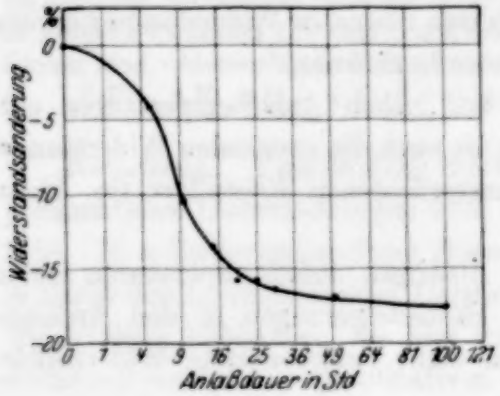


Fig. 36.

Fig. 36. Änderung des elektrischen Widerstandes einer abgeschreckten Cu-Ag-Legierung mit 10,5 Gew.-% Ag während des Anlassens bei 300°.

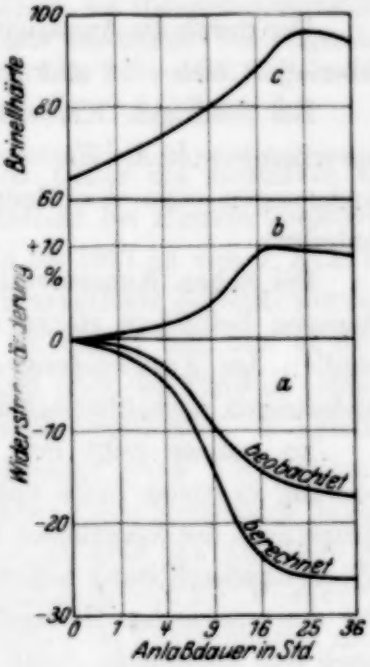


Fig. 37.

Fig. 37. Widerstandsänderung (*a*), anormale Widerstandsänderung (*b*) und Härteänderung (*c*) einer abgeschreckten Cu-Ag-Legierung mit 10,5 Gew.-% Ag während des Anlassens bei 300°.

und im stabilen Zustande bei 300° ist dabei nach besonderen Versuchen mit 21% angesetzt.

Der Unterschied beider Kurven ergibt wieder eine anormale Widerstandserhöhung. Diese ist in Fig. 37 mit eingetragen und auch der Härte gegenübergestellt. Beide Kurven verlaufen wieder weitgehend gleichartig und so, wie es dem Betrage der Ausscheidung entspricht. Nach den Ergebnissen an silberreichen Legierungen war dies ja auch bei der niedrigen Atomkonzentration der untersuchten kupferreichen Legierung zu erwarten.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung des Entmischungsvorgangs beim Anlassen übersättigter Legierungen im System Kupfer—Silber hat ergeben, daß sowohl die Entmischung als auch die Eigenschaftsänderungen bei silber- und kupferreichen Legierungen gleichartig vor sich gehen.

Für die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Höchsteffekte maßgebend ist in erster Linie die Atomkonzentration des gelösten Stoffes. Der Temperaturkoeffizient nimmt in der Regel mit wachsender Temperatur ab.

Sowohl die Sättigungsgrenzen als auch die Ausscheidungsvorgänge erscheinen auf der Kupferseite gegenüber der Silberseite um etwa 100° nach höheren Temperaturen hin verschoben.

Der durch die Ausscheidung bewirkten normalen Widerstandsänderung überlagert sich eine anormale Widerstandserhöhung.

Bei niedrigen Konzentrationen und hohen Anlaßtemperaturen entsprechen sowohl die Härteänderungen als auch die anormalen Widerstandsänderungen etwa der Menge der ausgeschiedenen Kristallart (in Atomanteilen).

Bei hohen Konzentrationen und niedrigen Anlaßtemperaturen treten dagegen besonders starke anormale Härtesteigerungen in den Anfangsstadien der Ausscheidung auf, denen nicht entsprechende Widerstandsänderungen gegenüberstehen.

Im ganzen zeigt sich, daß bei Silber-Kupferlegierungen die Veredelung in erster Linie von der Menge der Ausscheidung abhängt. Die Frage nach der eigentlichen Ursache der Härtesteigerung und der anormalen Widerstandserhöhung bleibt jedoch noch durchaus offen. Eine Erklärung für den anormalen Härteeffekt steht ebenfalls aus. Es erscheint danach noch sehr notwendig, durch weitere eingehende Versuche den Ablauf dieser Vorgänge genau festzulegen, und damit die Unterlagen für eine widerspruchsfreie Theorie der Veredelungserscheinungen zu schaffen.

Herrn Dr. L. Nowack von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Pforzheim, sind wir für die Herstellung des versuchsfertigen Probematerials zu Dank verpflichtet. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir Mittel zur Durchführung dieser Untersuchung

Über den Starkeffekt einiger Heliumlinien im sichtbaren Teile des Spektrums.

Von **Karl Sjögren** in Lund.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1930.)

Es wird der Starkeffekt nach der Starkschen Methode bei Heliumkanalstrahlen in Feldern zwischen 175 und 550 kV/cm quantitativ bestimmt. Die folgenden Linien sind untersucht worden: $2S - 3P$, $2S - 3D$, $2P - 4S$, $2P - 4D$, $2P - 4F$, $2P - 4P$, $2p - 4s$, $2p - 4d$, $2p - 4f$, $2p - 4p$.

Einleitung. Verschiedene Forscher haben bisher die Resultate experimenteller Untersuchungen über den Starkeffekt bei Helium veröffentlicht. Eine Zusammenstellung dieser Resultate bis 1927 ist von J. Stark* in seiner zusammenfassenden Darstellung des Starkeffekts gegeben worden. Die höchste Feldstärke, die hier vorkommt, ist 150 kV/cm, und es gibt, soviel ich weiß, keine quantitativen Mitteilungen über den Einfluß höherer elektrischer Felder auf die Lichtemission der Heliumatome. Y. Ishida und G. Kamijima** haben zwar die Ergebnisse einer Untersuchung veröffentlicht, worin sie in Feldern bis etwa 600 kV/cm beobachtet haben, aber sie erstatten nur eine schematische Übersicht über das Aussehen der Heliumlinien bei diesen hohen Feldern im Anschluß an die von J. S. Foster*** dargestellte Theorie. Man kann aus ihren graphischen Darstellungen nicht die Größe der Verschiebungen der Komponenten ablesen, da die Linien nicht richtig im Verhältnis zu dem Maßstab gezogen sind („the lines are drawn not true to scale").

In der vorliegenden Untersuchung habe ich die Verschiebungen der Starkeffektkomponenten einiger Heliumlinien im sichtbaren Teil des Spektrums bei Feldstärken zwischen 175 und 550 kV/cm gemessen.

Experimentelle Anordnung. Im Gegensatz zu dem, was während der späteren Jahre der Fall gewesen ist, ist nicht die Lo Surdosche Methode, sondern die Starksche Kanalstrahlmethode verwandt worden. Der von mir benutzte Rohrtypus ist zunächst einem Entladungsrohr ähnlich, das von H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer**** beschrieben

---

* J. Stark, Handb. d. Experimentalphys. (Wien-Harms), Bd. 21.

** Y. Ishida u. G. Kamijima, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **9**, 117, 1928.

*** J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 137, 1928.

**** H. Rausch von Traubenberg u. R. Gebauer, Die Naturwiss. **18**, 132, 1930.

worden ist. Das elektrische Feld und die Kanalstrahlrichtung standen im rechten Winkel zueinander. Die Kathode und die Feldelektrode waren aus Aluminium, die wassergekühlte Anode war aus Eisen. Sämtliche Elektroden waren abnehmbar.

Die Gleichspannung an der Feldelektrode wurde mittels eines Hochspannungsaggregats erzeugt, das aus einem Hochspannungstransformator, vier Gleichrichterröhren (mit eigenen Glühstromstransformatoren), Kondensatoren und Induktivität in Hullscher* Schaltung bestand. Zwischen diesem Aggregat und der Feldelektrode war ein Lampenwiderstand von etwa 100000 Ohm eingeschaltet.

Die Kanalstrahlröhre wurde mittels Induktor (mit Ventilröhre) angeregt. Bei höheren Spannungen an der Feldelektrode wurde auch die Kanalstrahlröhre mittels des Hochspannungsaggregats angeregt. Die Anode und die Feldelektrode waren dabei miteinander verbunden. Die Kathode war immer geerdet.

Die Spannung (2000 bis 8000 Volt) wurde durch ein Braunsches Voltmeter gemessen.

Zur optischen Analyse wurde im Institut ein großer Spektrograph gebaut, der mit einem ganzen und zwei halben Rutherfordschen Prismen (Höhe 52 mm, Basislänge 110 mm) von C. Leiss und mit Steinheilschen Quarzlinsen von etwa 800 mm Brennweite und 50 mm Durchmesser versehen war. Die beiden Halbprismen waren in Youngscher Aufstellung montiert. Die Kassette hatte eine schwach gekrümmte Plattenlage. Die Dispersion betrug bei H_β 18,9 Å/mm und bei H_γ 11,0 Å/mm.

Die Abbildung der Lichtquelle auf dem Spalt erfolgte mittels eines Zeissschen Tessars von 90 mm Brennweite, und der Polarisationszustand wurde mit einem in den Strahlengang eingeführten Wollastonprisma analysiert. Die Belichtungszeiten betrugen 10 bis 12 Stunden.

Meßmethode und Messungsergebnisse. Die verschobenen Komponenten wurden gegen die unzerlegten Linien mit Hilfe eines Komparators gemessen und ihre genaue Wellenlänge aus der Dispersionskurve des Spektralapparats berechnet, die besonders bestimmt wurde, indem das Spektrum eines Eisenbogens und das einer Geisslerröhre auf der gleichen Platte aufgenommen wurden. Beim Hineinphotographieren der Vergleichslinien wurde die Kanalstrahlröhre als Lichtquelle benutzt, wobei die Feldelektrode mit der Kathode verbunden wurde (der Teil des Spaltes, der beim Photo-

* A. W. Hull, Gen. Electr. Rev. 19, 173, 1916 oder auch Handb. d. Experimentalphys., Bd. 10, S. 369.

graphieren mit Feld angewandt worden war, wurde begreiflicherweise dort abgeblendet).

Hierdurch wurden die Fehler vermieden, die entstehen, wenn das Kollimatorobjektiv während der Aufnahme der Vergleichslinien nicht ebensoviel mit Licht ausgefüllt ist wie während der Starkeffektaufnahme, was leicht stattfinden kann, wenn z. B. eine Geisslerröhre beim Photographieren der Vergleichslinien benutzt wird.

In den nachstehenden Tabellen sind die Messungsergebnisse zusammengestellt. Die Feldstärken (F) sind in kV/cm ausgedrückt. $\Delta\lambda$ ist die Differenz (in Å) zwischen der Wellenlänge der Komponente und der Wellenlänge der Linie bei der Feldstärke $F = 0$, $\Delta\nu$ ist die entsprechende Differenz in Wellenzahlen (cm^{-1}). Für eine rotverschobene Komponente ist $\Delta\lambda$ positiv und $\Delta\nu$ negativ. Die in den Tabellen angeführten Resultate sind in den Fig. 1 bis 8 graphisch dargestellt. Drei Photographien (die Platten 7, 8 und 9) sind in den Fig. 9 bis 11 wiedergegeben.

Sämtliche Feldstärken sind aus den Verschiebungen der H_β-Komponenten* berechnet worden. Auf der Platte Nr. 9 kamen diese aber so schwach zur Erscheinung, daß die berechnete Feldstärke nur als eine annähernde betrachtet werden kann.

Parhelium. $2\,S - 3\,P$, $\lambda = 5015{,}68$. Hier habe ich, im Gegensatz zu sowohl T. Takamine und N. Kokubu** als auch Ishida und Kamijima***, eine auf allen Platten ersichtliche Komponente, die vom Felde nicht verschoben ist. Diese kann nicht davon herrühren, daß „falsches Licht" in den Spektralapparat gelangt ist oder auch nicht auf einem zeitweisen Zusammenbrechen des Feldes beruhen, denn dann müßten ja alle Linien derartige Komponenten haben. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Tabelle 1. $2\,S - 3\,P$.

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponenten		s-Komponenten	
		$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
10	175	0 — 3,85	0 + 15,3	0 — 2,62	0 + 10,4
6	189	0 — 4,58	0 + 18,2	0 — 3,02	0 + 12,0
7	243	0 — 5,72	0 + 22,8	0 — 3,97	0 + 15,8
8	315	0 — 9,58	0 + 38,2	0 — 6,43	0 + 25,6
9	550	0 —24,27	0 + 97,0	0 —17,20	0 + 68,6

* Auf der Platte Nr. 7 kann an der violetten Seite jeder der rotverschobenen $H\beta$-Komponenten p 10, s 4 und s 6 eine polarisierte Linie beobachtet werden. Die erwähnten H_β-Komponenten sehen aus, als wären sie zweifach. Die Ursache hierfür wird später untersucht werden.

** T. Takamine u. N. Kokubu, Mem. Coll. Sci. Kyoto **3**, 275, 1919.

*** Y. Ishida u. G. Kamijima, l. c.

$2\,S - 3\,D$, $\lambda = 5042{,}09$. Diese Kombinationslinie wurde zum ersten Male von T. R. Merton* beobachtet und ist seitdem sowohl von Ishida und Kamijima als auch von Ishida und Tamura** photographiert worden. Ich habe indessen keine quantitativen Angaben der Größe der Verschiebung im elektrischen Felde gesehen. Bei dieser sowie bei den

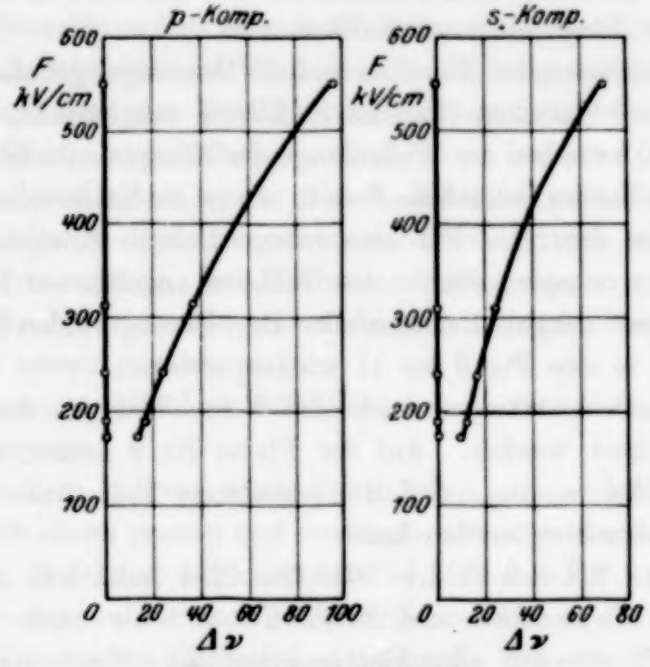


Fig. 1. $2\,S - 3\,P$ (5015,68).

übrigen Kombinationslinien habe ich die Verschiebung so berechnet, daß ich die Differenz zwischen der von mir gemessenen Wellenlänge (bzw. Wellenzahl) der Starkeffektkomponente und der von Paschen*** berechneten Wellenlänge (bzw. Wellenzahl) der Linie bei $F = 0$ ausgerechnet habe.

Tabelle 2. $2\,S - 3\,D$.

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponente		s-Komponente	
		$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
6	189	+ 3,47	− 13,4	+ 2,85	− 11,0
7	243	+ 5,27	− 20,5	+ 4.54	− 17,7
8	315	+ 9,35	− 36,5	+ 7,59	− 29,6

$2\,P - 4\,S$, $\lambda = 5047{,}74$. Ich habe hier nichts Anmerkungswertes.

* T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) **48**, 256, 1920.

** Y. Ishida u. T. Tamura, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **13**, 115, 1930.

*** F. Paschen u. R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren. 1922.

Tabelle 3. $2P - 4S$.

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponente		s-Komponente	
		$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
6	189	+ 4,93	— 19,3	+ 4,93	— 19,3
7	243	+ 7,38	— 28,9	+ 7,38	— 28,9
8	315	+14,79	— 57,9	+14,79	— 57,9

$2P - 4D$ (und $4F$), $\lambda = 4921{,}93$. Fosters* Theorie verlangt von der Linie $2P - 4D$ 2 p-Komponenten und 3 s-Komponenten, die

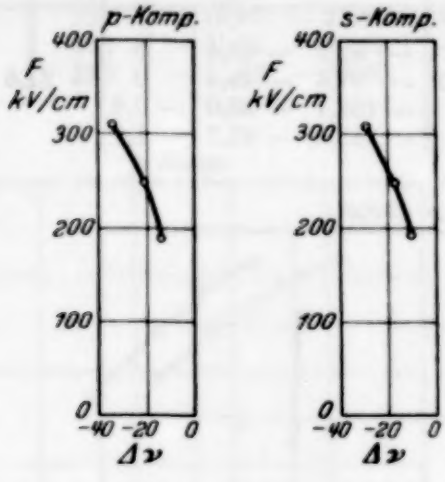


Fig. 2. $2S - 3D$ (5042,09).

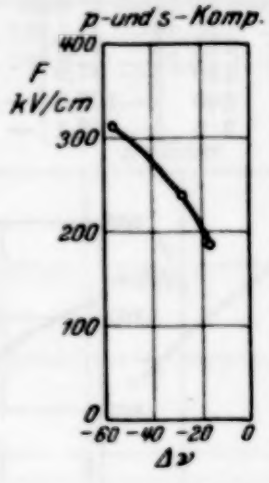


Fig. 3. $2P - 4S$ (5047,74).

experimentell bei niedrigen Feldstärken von ihm selbst und bei hohen Feldstärken von Ishida und Kamijima beobachtet sind.

Ich habe auf meinen Platten nur 1 p-Komponente und 2 s-Komponenten finden können.

$2P - 4F$ soll nach der Theorie ebenfalls 2 p-Komponenten und 3 s-Komponenten haben, von denen aber die beiden p-Komponenten und zwei von den s-Komponenten fast dieselbe Wellenlänge haben. Auf einer meiner Platten ($F = 189$ kV/cm) kann ich 1 p-Komponente und 2 s-Komponenten sehen, auf den übrigen aber keine p-Komponente und nur 1 s-Komponente.

Ich habe dagegen auf allen Platten eine unpolarisierte Komponente, die in hohen Feldern sehr gering rotverschoben ist.

In der Tabelle sind auch die Abstände der $2P - 4F$-Komponenten von $2P - 4D$ gerechnet.

* J. S. Foster, l. c.

Tabelle 4. $2P - 4D$ *(und* $4F$*).*

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponenten $\Delta\lambda$			s-Komponenten $\Delta\lambda$			
		D		F	D			F
10	175	+ 19,99	0		+ 19,99	+ 10,54	0	— 11,72
6	189	+ 21,32	0	— 5,2	+ 21,32	+ 11,01	0	— 5,2 — 12,58
7	243	+ 26,22	+ 0,2		+ 26,22	+ 14,09	+ 0,2	— 14,83
8	315	+ 37,38	+ 0,3		+ 37,87	+ 20,11	+ 0,3	— 19,24

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponenten $\Delta\nu$			s-Komponenten $\Delta\nu$			
		D		F	D			F
10	175	— 82,2	0		— 82,2	— 43,4	0	+ 48,5
6	189	— 87,6	0	+ 21,6	— 87,6	— 45,4	0	+ 21,6 + 52,1
7	243	—107,7	— 0,8		— 107,7	— 58,0	— 0,8	+ 61,4
8	315	—153,1	— 1,1		— 155,1	— 82,7	— 1,1	+ 79,7

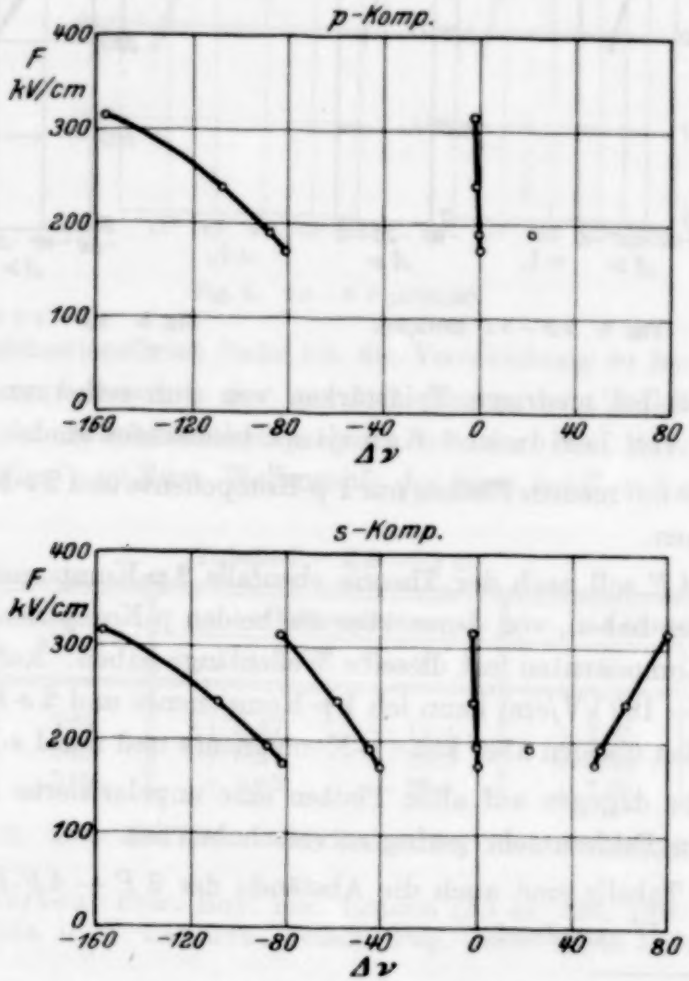


Fig. 4. $2P - 4D$ (und $4F$) (4921,93).

$2\,P - 4\,P$, $\lambda = 4910{,}76$. Diese Linie soll nach Fosters Theorie 2 p-Komponenten und 2 s-Komponenten haben, von denen die Intensität der einen s-Komponente bei hohen Feldstärken sehr klein wird. Ich habe auch 2 p-Komponenten, aber nur 1 s-Komponente beobachtet.

Tabelle 5. $2\,P - 4\,P$.

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponenten				s-Komponenten	
		$\Delta\lambda$		$\Delta\nu$		$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
10	175	− 14,95		+ 62,2		− 14,95	+ 62,2
6	189	− 16,97	− 21,55	+ 70,6	+ 89,8	− 16,97	+ 70,6
7	243	− 21,02	− 26,89	+ 87,5	+ 112,1	− 21,02	+ 87,5
8	315	− 31,32	− 39,90	+130,7	+ 166,8	− 31,32	+130,7

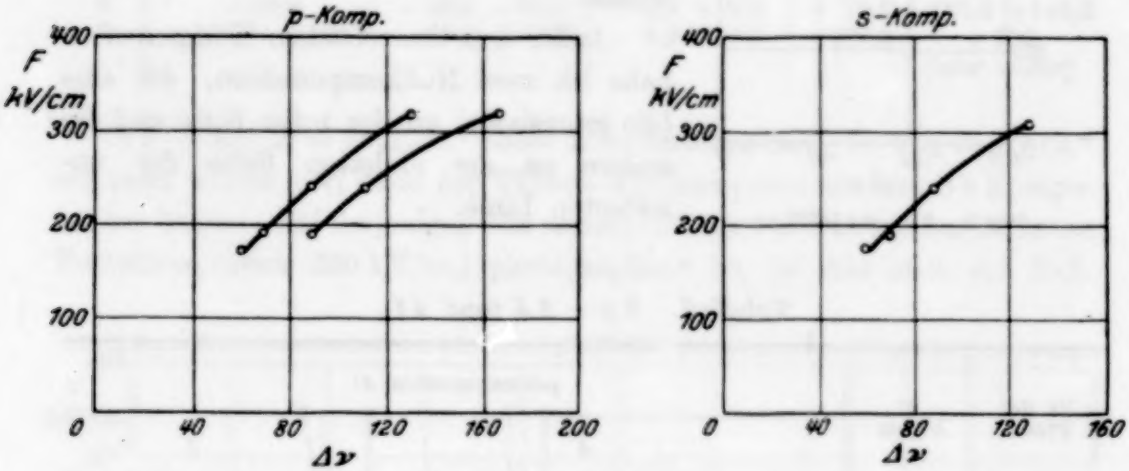


Fig. 5. $2\,P - 4\,P$ (4910,76).

Orthohelium. $2\,p - 4\,s$, $\lambda = 4713{,}14$. Auch bei dieser Linie habe ich, im Gegensatz zu der Theorie, eine Nullkomponente, die in hohen Feldern sehr gering rotverschoben ist.

Tabelle 6. $2\,p - 4\,s$.

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponenten				s-Komponenten			
		$\Delta\lambda$		$\Delta\nu$		$\Delta\lambda$		$\Delta\nu$	
10	175	+ 1,88	0	− 8,6	0	+ 1,88	0	− 8,6	0
6	189	+ 2,24		− 9,9		+ 2,24		− 9,9	
7	243	+ 3,51	+ 0,2	− 15,8	− 0,7	+ 3,51	+ 0,2	− 15,8	− 0,7
8	315	+ 6,67	+ 0,4	− 30,1	− 1,9	+ 6,67	+ 0,4	− 30,1	− 1,9
9	550	+20,2	+ 0,4	− 90,6	− 1,9	+20,2	+ 0,4	− 90,6	− 1,9

$2p - 4d$ (und $4f$), $\lambda = 4471{,}48$. Nach Fosters Theorie sollen sowohl $2p - 4d$ als $2p - 4f$ zum Typus $2p/3s$ gehören. Alle diese theoretischen Komponenten habe ich beobachtet. Bei der höchsten Feldstärke (Platte Nr. 9) ist jedoch die längstwellige s-Komponente von $2p - 4d$ doppelt. Sämtliche Komponentabstände sind von $2p - 4d$ ab gerechnet. Ich will hier auf die exakte Übereinstimmung zwischen dem Abstand (von $2p - 4d$) einer der s-Komponenten der Linie $2p - 4f$ und dem Abstand (von $2P - 4D$) einer der s-Komponenten der Linie $2P - 4F$ hinweisen.

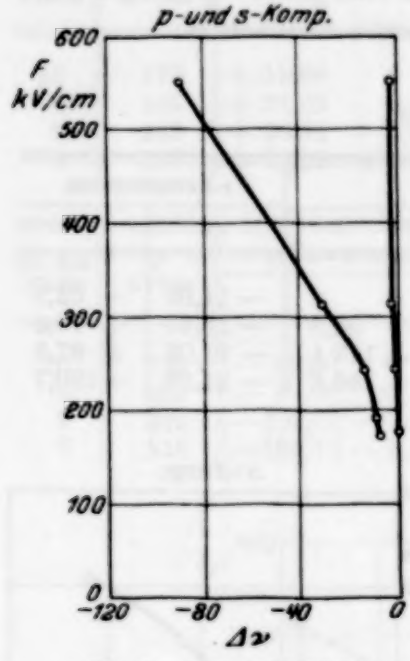


Fig. 6. $2p - 4s$ (4713,14)

Außer den theoretischen Komponenten habe ich zwei Nullkomponenten, die eine (die intensivste) an der roten Seite und die andere an der violetten Seite der unzerlegten Linie.

Tabelle 7. $2p - 4d$ (und $4f$).

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponenten $\Delta\lambda$					
		d				f	
10	175	+ 8,43		0		− 14,10	
6	189	+ 8,5		0	− 0,5	− 15,07	− 16,70
7	243	+ 10,29		+ 0,33	− 1,96	− 17,88	− 19,89
8	315	+ 13,39	+ 12,11	+ 0,64	− 1,86	− 24,4	− 27,9
9	550	+ 17,90	+ 12,84	+ 0,44	− 2,04	− 46,8 (sehr diffus)	

Nr. der Platte	s-Komponenten $\Delta\lambda$							
	d					f		
10		+8,43			0	− 9,79	− 14,10	
6		+8,9			0 − 0,5	− 10,61	− 15,07	− 16,70
7	+11,75		+10,29		+0,33 − 1,96	− 12,30	− 17,88	− 19,89
8	+16,8		+13,39	+12,11	+0,64 − 1,86	− 15,9	− 24,4	− 27,9
9	+31,3	+30,0	+17,90	+12,84	+0,44 − 2,04	− 27,3	− 46,8 (sehr diffus)	

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponenten $\Delta\nu$		
		d		f
10	175	− 42,0	0	+ 70,6
6	189	− 42,5	0 + 2,5	+ 75,7 + 83,7
7	243	− 51,5	− 1,7 + 9,8	+ 89,8 + 99,9
8	315	− 66,9 − 60,5	− 3,2 + 9,3	+122,6 +140,3
9	550	− 89,3 − 63,9	− 2,2 +10,2	+ 236 (sehr diffus)

Nr. der Platte	s-Komponenten $\Delta\nu$		
	d		f
10	− 42,0	0	+ 49,0 +70,6
6	− 44,5	0 + 2,5	+ 53,0 + 75,7 + 83,7
7	− 58,5 − 51,5	− 1,7 + 9,8	+ 61,6 + 89,8 + 99,9
8	− 83,8 − 66,9 − 60,5	− 3,2 + 9,3	+ 79,7 +122,6 +140,3
9	− 155,6 − 149,2 − 89,3 − 63,9	− 2,2 +10,2	+137,3 + 236 (sehr diffus)

$2\,p - 4\,p$, $\lambda = 4517{,}33$. Diese Kombinationslinie, die von J. Koch* entdeckt wurde, soll nach der Theorie 2 p-Komponenten und 2 s-Komponenten haben. Auf derjenigen von meinen Platten, welche bei der höchsten Feldstärke (etwa 550 kV/cm) photographiert ist, ist dies auch der Fall.

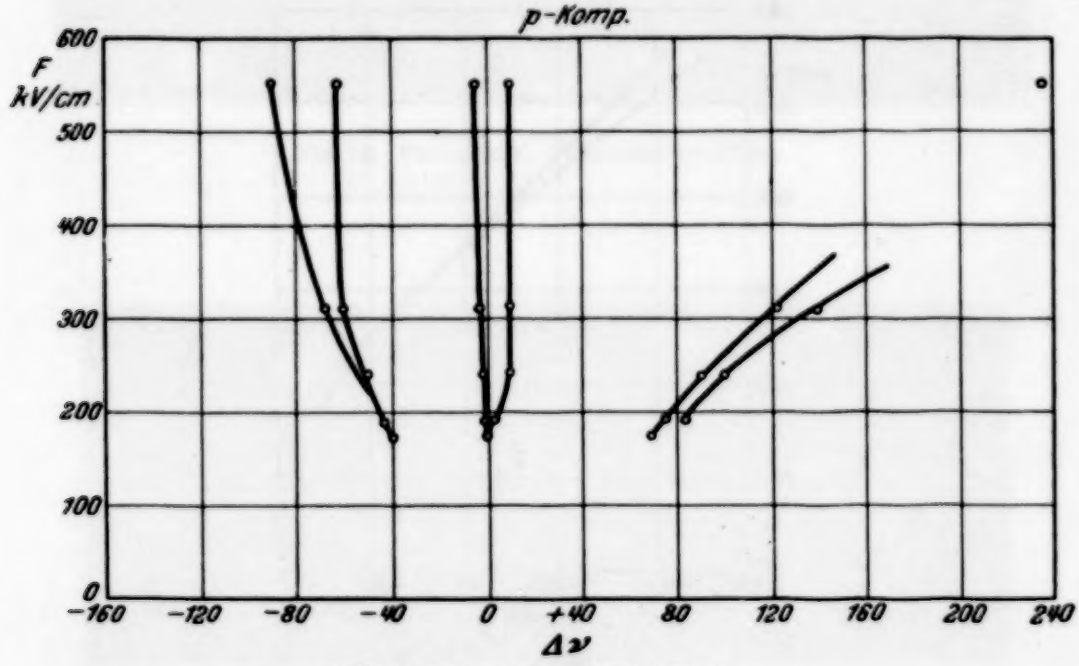


Fig. 7a. $2\,p - 4\,d$ (und $4\,f$) (4471,48)

* J. Koch, Ann. d. Phys. **48**, 98, 1915.

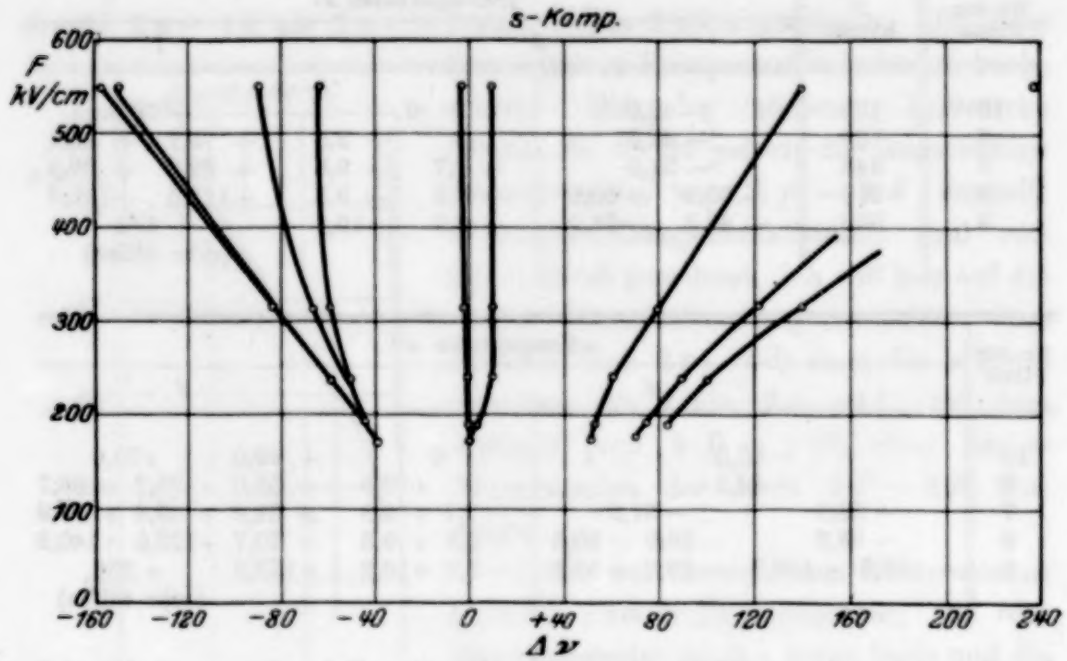


Fig. 7b.
2 p — 4 d (und 4 f) (4471,48).

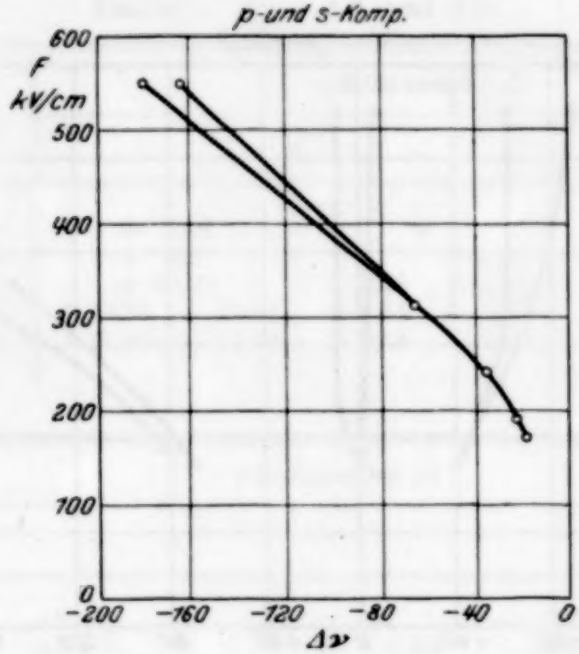


Fig. 8.
2 p — 4 p (4517,33.)

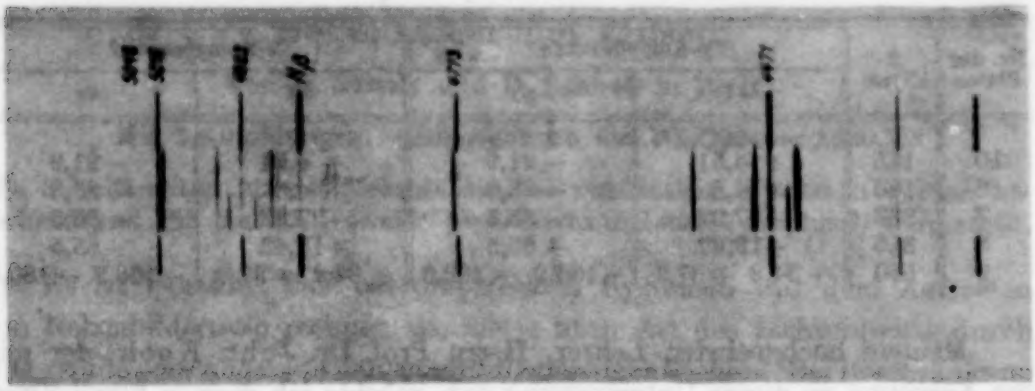


Fig. 9. Platte Nr. 7. Feldstärke 243 kV/cm

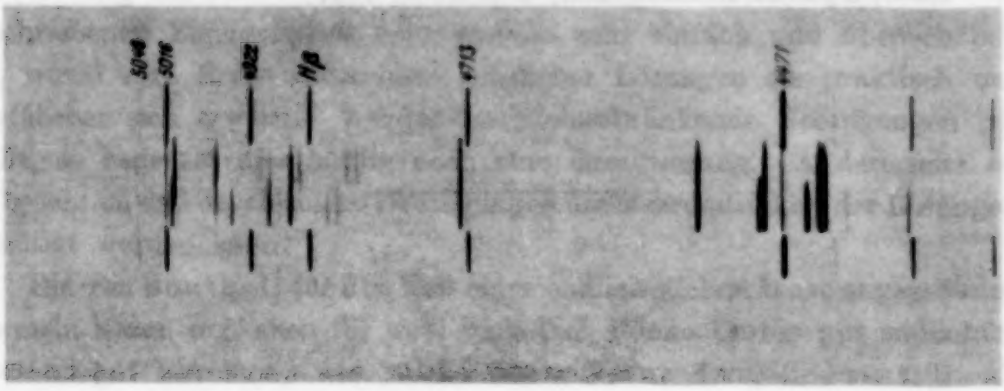


Fig. 10. Platte Nr. 8. Feldstärke 315 kV/cm.

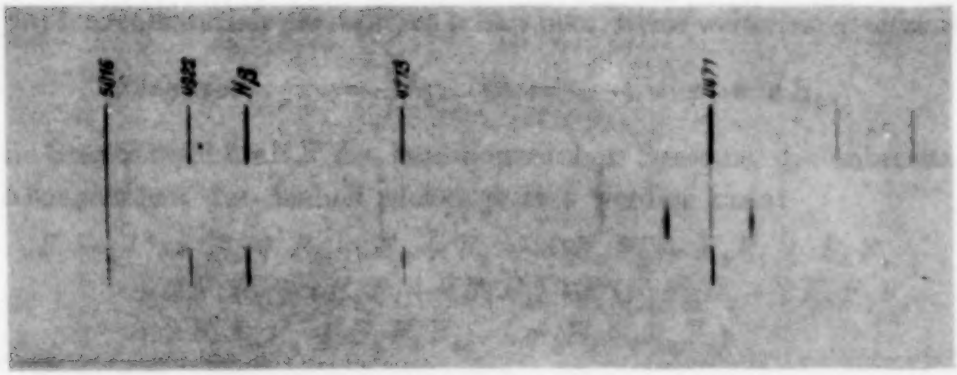


Fig. 11. Platte Nr. 9. Feldstärke etwa 550 kV/cm.

Tabelle 8. $2p - 4p$.

Nr. der Platte	F kV/cm	p-Komponenten		s-Komponenten	
		$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
10	175	+ 4,51	− 21,9	+ 4,51	− 21,9
6	189	+ 4,8	− 23,3	+ 4,8	− 23,3
7	243	+ 7,22	− 35,3	+ 7,22	− 35,3
8	315	+13,42	− 65,5	+13,42	− 65,5
9	550	+ 34,2 + 37,2	− 166,2 − 180,6	+ 34,2 + 37,2	− 166,2 − 180,6

Meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. John Koch, der mir die Anregung zu dieser Untersuchung gab, möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen für die instrumentelle Ausstattung, die mir zur Verfügung stand, und für die Gefälligkeit und das Interesse, das er meiner Arbeit in seinem Institut stets entgegengebracht hat.

Lund, Fysiska institutionen, September 1930.

Nebenbilder bei Linsen.

Von **H. Schulz** und **H. Schuch** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1930.)

Die Schnittweiten für die Nebenbilder bei zweilinsigen Systemen werden berechnet und für den Fall zweier plankonvexer Linsen graphisch dargestellt.

Es ist bekannt, daß bei dioptrischen Systemen mit dem Auftreten von Nebenbildern zu rechnen ist, die je nach Art des Lichteintritts durch eine gerade oder ungerade Zahl von Reflexionen entstehen. Bei Beschränkung auf zweifache Reflexion als wichtigsten Fall und Annahme von ν beiderseits von Luft begrenzten Linsensystemen treten $\nu\,(2\,\nu - 1)$ solcher Nebenbilder auf. Über ihre räumliche Lage sind verschiedentlich Angaben gemacht worden*, zuletzt von J. P. C. Southall**, der zeigte, daß die Bestimmung der Radien eines solchen katadioptrischen Systems von vorgeschriebenen Eigenschaften nicht gerade sehr einfach und übersichtlich ist, zumal eine Reihe theoretisch möglicher Lösungen als praktisch unausführbar sich erweist. Werden noch einschränkende Bedingungen gestellt, so bedeutet dies häufig noch eine Erschwerung. Andererseits ist zu beachten, daß durch solche Bedingungen die Mehrdeutigkeit der Lösungen beseitigt werden kann.

Die von Southall für den Fall einer endlich dicken Linse angegebenen Formeln lassen sich auch für zwei unendlich dünne Linsen mit endlichem Abstand gut benutzen, wie solche öfters Verwendung finden, z. B. als Spektrographenobjektive. Setzt man für die Brechkräfte der Flächen einer einfachen Linse der Reihe nach

$$F_1 = (n-1)\,R_1;\quad F_2 = -2\,n\,R_2;\quad F_3 = 2\,n\,R_1;\quad F_4 = -(n-1)\,R_2,$$

wo R_1 und R_2 die reziproken Werte der Radien r_1 und r_2, n die Brechungszahl des Linsenmaterials darstellt, so erhält man, wenn weiterhin gesetzt wird

$$d = nc;\qquad \varepsilon = \frac{R_2}{R_1};\qquad \Phi = \frac{F}{R_1};\qquad x = cR_1,$$

für die Gesamtbrechkraft F des katadioptrischen Systems, die unbeschadet der Allgemeinheit der Einheit gleich gesetzt werden kann:

$$\begin{aligned} F = 1 = {} & F_1 + F_2 + F_3 + F_4 - c\,(F_1F_2 + F_2F_3 + F_3F_4 \\ & + 2F_1F_3 + 2F_2F_4 + 3F_1F_4) + c^2\,(F_1F_2F_3 + 2F_1F_2F_4 \\ & + 2F_1F_3F_4 + F_2F_3F_4) - c^3\,(F_1F_2F_3F_4). \end{aligned} \tag{1}$$

* E. Weiss, D. Opt. Wochenschr. 1917, S. 89–93.

** J. P. C. Southall, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 94–112, 1928.

Bei Einführung der obigen Symbole nimmt diese Gleichung die Form an:

$$A\varepsilon^2 + B\varepsilon + C = 0, \tag{2}$$

deren Konstanten A, B, C die Werte haben:

$$\left.\begin{aligned} A &= 4n(n-1)x[(n-1)x-1][nx-1], \\ B &= 4n(n-1)(2n-1)x^2 - [11n^2 - 10n + 3]x + 3n - 1, \\ C &= 4n(n-1)x - (3n-1) + \Phi. \end{aligned}\right\} \tag{2a}$$

Für das dioptrische System würde dementsprechend gelten:

$$F' = F_1 + F_4 - cF_1F_4 \tag{3}$$

oder

$$\frac{\Phi}{n-1} - 1 = 2[x(n-1) - 1]. \tag{3a}$$

Für die Gleichheit der Brennweiten beider Systeme folgt demnach

$$4nx(nx-1)\Phi^2 + \Phi\{-4n(n-1)x^2 - 2(n^2+1)x + 2n\} + 2(n^2-1)x = 0, \tag{4}$$

während Gleichheit der Schnittweiten auf die Bedingung

$$\varepsilon = \frac{x(n^2-1) - n}{n[x(n+1)-1][1-(n-1)x]} \tag{5}$$

führt, woraus

$$R_2 = \frac{R_1[cR_1(n^2-1) - n]}{n[cR_1(n+1)-1][1-(n-1)cR_1]}. \tag{5a}$$

Bei den schon erwähnten zweiteiligen Systemen können sechs Nebenbilder der bezeichneten Art entstehen, die, wenn die brechenden Flächen der Reihe nach mit 1, 2, 3, 4, die zugeordneten reflektierenden mit $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ bezeichnet werden, in folgender Weise erzeugt werden*:

a) 1 $\bar{2}$ $\bar{1}$ 2 3 4

b) 1 2 $\bar{3}$ $\bar{2}$ 3 4

c) 1 2 $\bar{3}$ 2 $\bar{1}$ 2 3 4

d) 1 2 3 $\bar{4}$ $\bar{3}$ 4

e) 1 2 3 $\bar{4}$ 3 $\bar{2}$ 3 4

f) 1 2 3 $\bar{4}$ 3 2 $\bar{1}$ 2 3 4.

* Das Durchschreiten der Luftstrecke wird durch den unter den Zahlen befindlichen Haken angedeutet.

Sind die Linsen selbst unendlich dünn, ihr Luftabstand d, so sind für diese katadioptrischen Systeme die entsprechenden Einzelbrechkräfte, wenn die dioptrischen Werte der ersten und zweiten Linse mit φ_1 und φ_2 bezeichnet werden:

a) $D(1\ \bar{2}\ \bar{1}\ 2) = \varphi_1 + \frac{2n\varphi_1}{n-1}$; $D(3\ 4) = \varphi_2$,

b) $D(1\,2) = \varphi_1$; $D(\bar{3}) = -2R_3$; $D(\bar{2}) = 2R_2$; $D(3\,4) = \varphi_2$,

c) $D(1\,2) = \varphi_1$; $D(\bar{3}) = -2R_3$; $D(2\,\bar{1}\,2) = -2(n-1)R_2 + 2nR_1$; $D(3\,4) = \varphi_2$,

d) $D(1\,2) = \varphi_1$; $D(3\,\bar{4}\,\bar{3}\,4) = \varphi_2 + \frac{2n\varphi_2}{n-1}$,

e) $D(1\,2) = \varphi_1$; $D(3\,\bar{4}\,3) = 2(n-1)R_3 - 2nR_4$; $D(\bar{2}) = 2R_2$; $D(3\,4) = \varphi_2$,

f) $D(1\,2) = \varphi_1$; $D(3\,\bar{4}\,3) = 2(n-1)R_3 - 2nR_4$; $D(2\,\bar{1}\,2) = -2(n-1)R_2 + 2nR_1$; $D(3\,4) = \varphi_2$,

woraus bereits ersichtlich, daß für die Fälle a) und d) die Lage der Nebenbilder von den Krümmungsradien unabhängig ist. Durch Einsetzen der Einzelwerte in die Gleichung (1) erhält man die Brechkraft, durch Einsetzen in die folgende Gleichung:

$$X = 1 - c(3F_1 + 2F_2 + F_3) + c^2(2F_1F_2 + F_2F_3 + 2F_1F_3) - c^3F_1F_2F_3 \qquad (6)$$

und Division durch die Brechkraft erhält man die Schnittweite, auf deren Ermittlung man nicht verzichten kann, da erst die Schnittweite Anhaltspunkte für die störende Wirkung der Nebenbilder ergeben kann.

Der Einfachheit halber sei hier nur das Beispiel eines aus zwei einfachen plankonvexen Linsen bestehenden Objektivs behandelt, dessen gekrümmte Flächen den einfallenden Lichtstrahlen zugekehrt sind, für das also

$$R_1 = R_3; \quad R_2 = R_4 = 0$$

gesetzt werden kann. Führt man noch abkürzend ein:

$$dR_1 = M,$$

so werden die Schnittweiten, bezogen auf den Radius r_1, für das dioptrische Bild

$$\frac{s'}{r_1} = \frac{1 - M(n-1)}{2(n-1) - (n-1)^2 M},$$

für die katadioptrischen Nebenbilder

$$\text{a)}\ \frac{s'}{r_1} = \frac{1-(3n-1)M}{2(2n-1)-(n-1)(3n-1)M},$$

$$\text{b)}\ \frac{s'}{r_1} = \frac{1-(3n-7)M-4(n-1)M^2}{2(n-2)-3(n-1)(n-3)M-4(n-1)^2M^2},$$

$$\text{c)}\ \frac{s'}{r_1} = \frac{1-(5n-7)M+4(n^2-3n+1)M^2+4n(n-1)M^3}{4(n-1)-(13n^2-22n+1)M+4(n-1)(n^2-3n+1)M^2+4n(n-1)M^3},$$

$$\text{d)}\ \frac{s'}{r_1} = \frac{1-(n-1)M}{2(n-1)-(n-1)(3n-1)M},$$

$$\text{e)}\ \frac{s'}{r_1} = \frac{1-7(n-1)M+4(n-1)^2M^2}{4(n-1)-9(n-1)^2M+4(n-1)^3M^2},$$

$$\text{f)}\ \frac{s'}{r_1} = \frac{1-(9n-7)M+4(n-1)(3n-1)M^2-4n(n-1)^2M^3}{2(3n-2)-(n-1)(19n-9)M+4(n-1)^2(4n-1)M^2-4n(n-1)^3M^3}.$$

Entsprechend ergibt sich für

$$R_1 = -R_4; \quad R_2 = R_3 = 0,$$

a) und d) wie oben,

$$\text{b)}\ \frac{s'}{r_2} = \frac{1-3(n-1)M}{2(n-1)-3(n-1)^2M},$$

$$\text{c)}\ \frac{s'}{r_1} = \frac{1-(5n-3)M+4n(n-1)M^2}{2(2n-1)-3(3n^2-4n+1)M+4n(n-1)^2M^2},$$

$$\text{e)}\ \frac{s'}{r_1} = \frac{1-(7n-3)M+4n(n-1)M^2}{2(2n-1)-3(3n^2-4n+1)M+4n(n-1)^2M^2},$$

$$\text{f)}\ \frac{s'}{r_1} = \frac{1-4(2n-1)M+4n(3n-2)M^2-4n^2(n-1)M^3}{2(3n-2)-(13n^2-6n-3)M+8n(n-1)(2n-1)M^2-4n^2(n-1)^2M^3}.$$

Es sind nun die Schnittweiten für beide Fälle in den Fig. 1 und 2 dargestellt für die Brechungsindizes $n = 1{,}5$; $n = 1{,}75$ und $n = 2$, wenn die Variable M die Werte von Null bis Eins durchläuft. Man sieht, daß für den ersten Fall innerhalb des betrachteten Gebietes ein Zusammenfallen von Hauptbild und Nebenbildern unmöglich ist, daß hingegen bei $n = 1{,}75$ dieser Fall bereits für $0{,}9 < M < 1{,}0$ und bei $n = 2{,}00$ sogar zweimal für $0{,}6 < M < 0{,}7$ eintritt. Die zweite Gruppe von Gleichungen ergibt bereits bei $n = 1{,}5$ für $M \sim 0{,}4$ das Zusammenfallen, während bei $n = 1{,}75$ und $n = 2{,}0$ mehrere Werte von M vorhanden sind, die der Bedingung

$$s'\ (\text{Hauptbild}) = s'\ (\text{Nebenbild})$$

genügen.

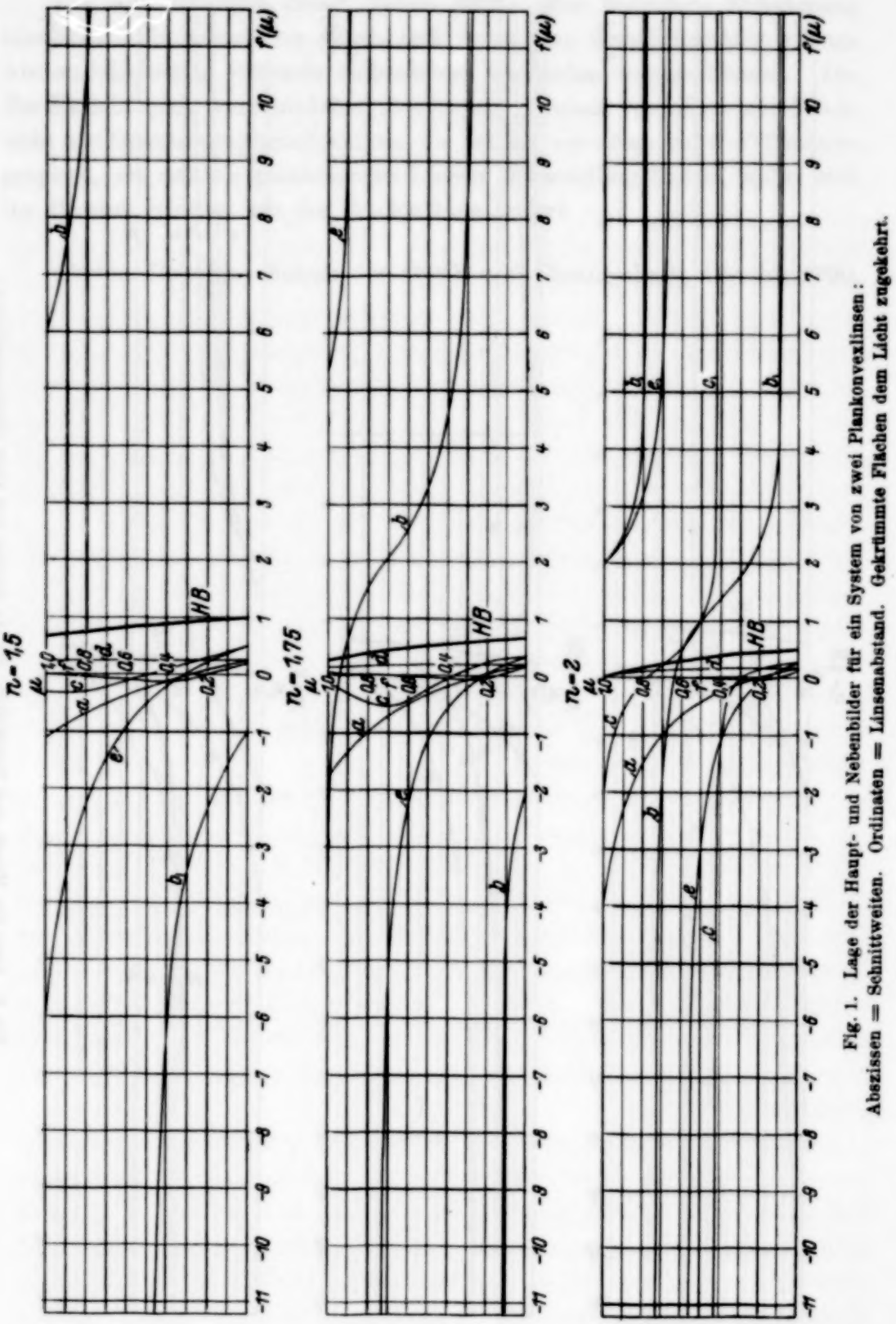


Fig. 1. Lage der Haupt- und Nebenbilder für ein System von zwei Plankonvexlinsen: Abszissen = Schnittweiten. Ordinaten = Linsenabstand. Gekrümmte Flächen dem Licht zugekehrt.

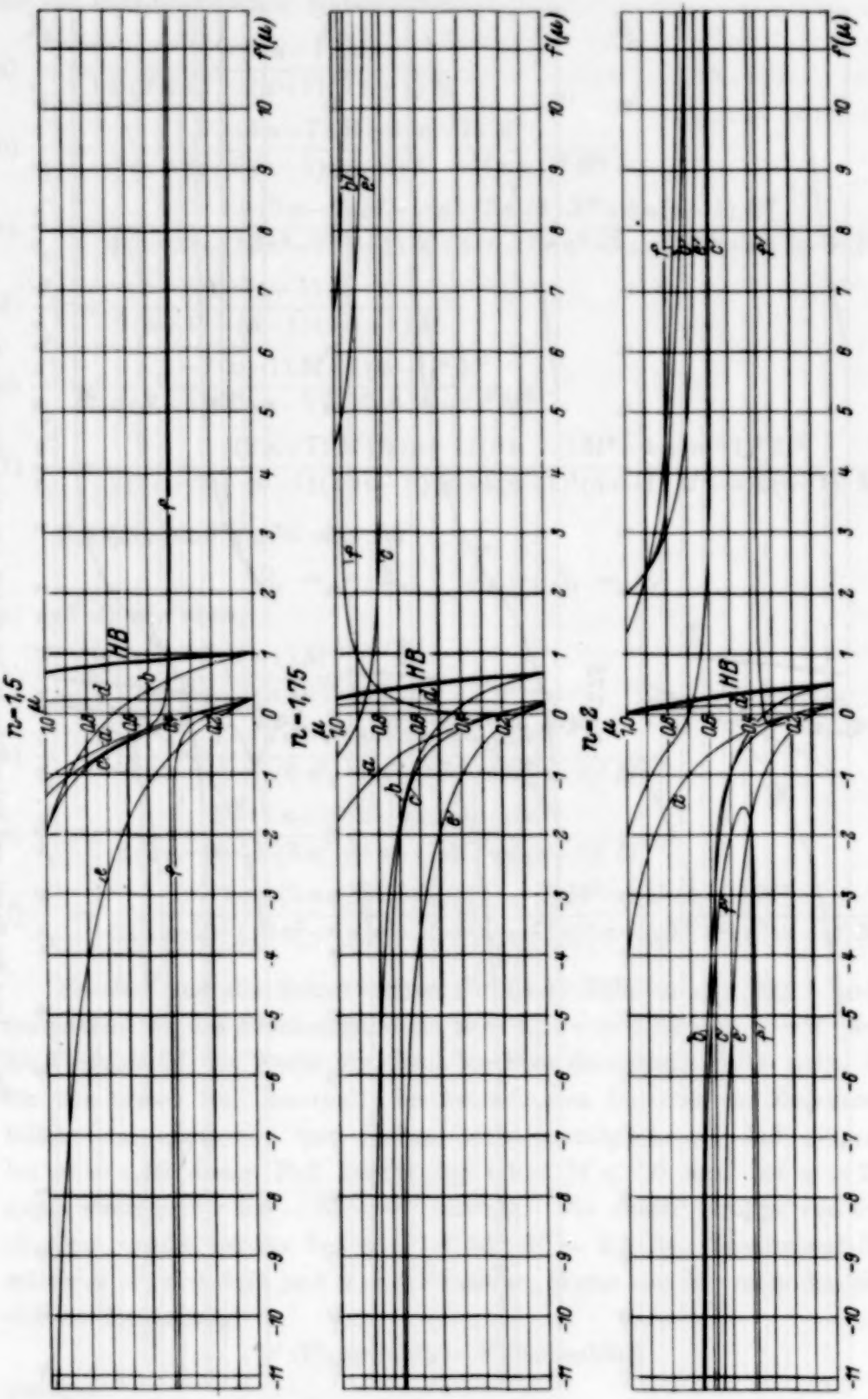


Fig. 2. Lage der Haupt- und Nebenbilder für ein System von zwei Plankonvexlinsen: Abszissen = Schnittweiten. Ordinaten = Linsenabstand. Planflächen innen.

Die Anwendungen dieser Tafeln dürfte ohne besondere Erläuterung klar sein. Sie zeigen vor allem, daß durch eine verhältnismäßig geringe Abstandsänderung störende Nebenbilder vermieden werden können. Die Berücksichtigung verschiedener Brechwerte geschah vor allem mit Rücksicht auf Spektrographenobjektive, die häufig, vor allem bei *U-V*-Spektrographen, als nahezu plankonvexe Linsen Verwendung finden, wobei sich ihr Brechungsindex mit der Wellenlänge ändert.

Berlin, Deutsche Schule für Optik und Phototechnik, Oktober 1930.

Über die Vorgänge im elektromagnetischen Felde, dargestellt durch die Kraftlinien.

Von **Georg Siemens** in Essen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1930.)

1. Einleitung. Die ebenso anschauliche wie fruchtbare Darstellung ruhender elektrischer und magnetischer Felder durch den von Faraday eingeführten, durch Maxwell erweiterten Kraftlinienbegriff wird regelmäßig, mit einer Ausnahme, zugunsten der analytischen Behandlung aufgegeben, sobald auf nichtstatische Felder übergegangen wird. Das ist ein didaktischer Mangel und trägt mit Schuld daran, daß bei den Lernenden über die grundlegenden Vorgänge bei der Ausbreitung des elektromagnetischen Feldes noch so viel unklare Vorstellungen umlaufen. Im Anschluß an frühere Arbeiten soll daher zur Darstellung der *Vorgänge* (nicht der *Zustände*) im elektromagnetischen Felde die Kraftlinienvorstellung mit herangezogen werden. Entsprechend der Maxwellschen Begriffsbildung bleibt die Darstellung im Bilde der kontinuierlichen Funktion; die Erscheinungswelt der atomaren Struktur der Materie und der nach Quanten unterteilten elektromagnetischen Vorgänge muß dabei von vornherein ausscheiden. Jedes dieser Gedankenbilder hat seinen Platz, wenn es folgerichtig durchgeführt, d. h. nicht mit Bildelementen aus der anderen Vorstellungswelt vermengt wird.

Die eine Ausnahme, von der oben die Rede war, ist die Darstellung der Entstehung einer elektromagnetischen Kugelwelle aus einem Dipol, die wir Heinrich Hertz verdanken. In den bekannten Hertzschen Zeichnungen bilden die elektrischen Kraftlinien zunächst ein statisches Feld ab. Mit fortschreitendem Vorgang breiten sie sich dann im umgebenden Raume aus, schnüren sich vom Dipol ab und wandern schließlich, von dem entsprechenden magnetischen Felde begleitet, mit Lichtgeschwindigkeit in den Raum hinaus. In der Äquatorebene und in großer Entfernung vom Dipol kann dann die Erscheinung als ebene elektromagnetische Welle angesprochen werden.

Dementsprechend pflegt man sich den Vorgang in der ebenen elektromagnetischen Welle derart anschaulich zu machen, daß die elektrische und magnetische Feldstärke durch verschiedene Dichten von Kraftlinien gekennzeichnet wird. Diese Linien wandern, indem sie sich parallel mit sich selbst verschieben, und da die spezifische elektrische und magnetische Energiedichte eine Funktion der Feldstärke, also der Kraftliniendichte

ist, so bedeutet die Linienwanderung gleichzeitig ganz anschaulich den Energietransport der elektromagnetischen Strahlung.

Sobald aber nicht eine ebene elektromagnetische Welle, sondern irgendein anderer, zeitlich veränderlicher, elektromagnetischer Vorgang betrachtet werden soll, wird auf das Bild von den bewegten Kraftlinien verzichtet, obschon nicht einzusehen ist, warum es nun auf einmal keine Geltung mehr haben soll. In einem wichtigen Sonderfall, nämlich demjenigen der stationären Strömung, wird das elektrische und magnetische Feld in der Umgebung des von einem stationären Strome durchflossenen Leiters sogar ausdrücklich als statisch angesprochen, obschon in diesem statischen Felde doch auch ein Energietransport vor sich geht. Eine kleine Sonderbetrachtung möge den darin steckenden Widerspruch besonders aufzeigen.

Man kann die elektromagnetische Energieströmung allgemein definieren als die in der Zeiteinheit durch die Einheit einer Fläche hindurchtretende elektromagnetische Energie. Ist dF diese Fläche, die eine parallelepipedische Volumeneinheit $dV = dF \cdot dx$ an deren beiden Enden abgrenzt, und x die Strömungsrichtung der Energie, die voraussetzungsgemäß normal zu $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ gerichtet sein soll, so ist die Größe der Energieströmung

$$\mathfrak{S} = \frac{d}{dt}\frac{\frac{1}{2}(\varepsilon\mathfrak{E}^2+\mu\mathfrak{H}^2)\,dV}{dF} = \frac{d}{dt}\left(\tfrac{1}{2}(\varepsilon\mathfrak{E}^2+\mu\mathfrak{H}^2)\,dx\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}\,\frac{1}{2}\,(\varepsilon\mathfrak{E}^2+\mu\mathfrak{H}^2), \tag{1}$$

wenn $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ die Geschwindigkeit der Energieströmung bezeichnen soll. Das kann man umformen in

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{2}\,\mathfrak{E}^2\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} + \frac{1}{2}\,\mathfrak{H}^2\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}. \tag{2}$$

Nun ist in einer ebenen elektromagnetischen Welle die spezifische Dichte der elektrischen gleich derjenigen der magnetischen Energie:

$$\frac{1}{2}\,\varepsilon\mathfrak{E}^2 = \frac{1}{2}\,\mu\mathfrak{H}^2, \quad \mathfrak{E} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\,\mathfrak{H}, \quad \mathfrak{H} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,\mathfrak{E},$$

also ist

$$\mathfrak{S} = \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{H} + \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{H},$$

oder in vektorieller Schreibweise

$$\mathfrak{S} = [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}], \tag{3}$$

d. h. in diesem Sonderfall ist man bei der Herleitung des Vektors der Strahlung ausdrücklich davon ausgegangen, daß sich die Feldenergie, dargestellt durch die Kraftlinien, mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegen solle. In allen anderen Fällen dagegen verzichtet man auf die Vorstellung von den bewegten Kraftlinien, schreibt aber dem vektoriellen Produkte der elektrischen in die magnetische Feldstärke gleichwohl die Eigenschaft zu, die Energieströmung darzustellen und geht folgerichtig so weit, diese Auffassung selbst dann beizubehalten, wenn es sich um zwei statische Felder handelt, die man willkürlich gekreuzt hat und die nichts miteinander zu tun haben. Dann ist zwar keine nachweisbare Energieströmung vorhanden, aber man hilft sich mit der Vorstellung, daß in diesem Falle die Energieströmung in geschlossenen Bahnen verlaufe, und daß das Paradoxon ein „Schönheitsfehler" der Poyntingschen Hypothese sei, der ihre Brauchbarkeit im übrigen nicht beeinträchtige. In Wirklichkeit liegt hier wohl weniger ein Schönheitsfehler als ein konstruktiver Fehler vor, der durch eine folgerichtige Durchführung der Vorstellung von der Kraftlinienbewegung aufzudecken ist.

2. *Die Kraftlinienbewegung als Wirkung der Maxwellschen Spannungen.* Voraussetzung für diese Betrachtungsweise ist, daß man den Kraftlinien, elektrischen wie magnetischen, eine Art von Realität zuschreibt, wie das bereits Faraday getan hat. Wenn sie sich ausdehnen, zusammenziehen, sich aus anderen abspalten, mit anderen wieder zusammenfließen, kurz, wenn sie sich bewegen sollen, sind sie als rein geometrische Gebilde ohne Realität schlecht vorstellbar. Zur Realität im physikalischen Sinne gehört, daß der Vorgang gewisse physikalisch beobachtbare Eigenschaften besitzt. Die nächstliegende und sinnfälligste Eigenschaft der Kraftlinien bei Abwesenheit jeglicher Materie, also im leeren Raume, ist aber die ponderomotorische Wirkung des Feldes auf sich selbst in dem betreffenden Raumteile, wie sie ihren Ausdruck in den Maxwellschen Spannungen findet. Die Realität der Kraftlinien soll also darin gesehen werden, daß sie nicht nur geometrische Abbilder, sondern reale Träger der Maxwellschen Spannungen sind. Ponderomotorisch sind die Spannungen, weil sie unter bestimmten Voraussetzungen die Ursache für die Bewegung der Kraftlinien sind.

Das mechanische Bild der Maxwellschen Spannungen ist der Zustand eines elastisch deformierbaren Körpers, bei dem die durch eine Zugkraft hervorgerufene Längenänderung durch eine Querzusammenziehung ausgeglichen wird. Gleichgewicht innerhalb des Körpers ist dann vorhanden, wenn keine Formänderung stattfindet. Diesem Zustand entspricht das

statische elektrische oder magnetische Feld, in dem infolgedessen auch keine Bewegung der Kraftlinien stattfindet. Die Kraftlinienbewegung ist an eine Störung dieses Gleichgewichtszustandes gebunden.

Der Zustand des im Gleichgewicht befindlichen statischen elektrischen Feldes ist dadurch charakterisiert, daß das Integral der elektrischen Feldstärke über irgendeinen geschlossenen Weg innerhalb des Feldes gleich Null sein muß:

$$\oint \mathfrak{E} \cdot ds = 0. \tag{4}$$

Da während der Gleichgewichtsstörung das Feld nicht statisch ist, kann diese Bedingung für die Dauer der Störung nicht erfüllt sein, vielmehr gilt dann für jede geschlossene Bahn

$$\oint \mathfrak{E} \cdot ds \gtrless 0 = \int_f \text{rot}\, \mathfrak{E} \cdot df. \tag{5}$$

Hiernach ist also im gesamten räumlichen Bereich der Störung die Größe rot $\mathfrak{E}$ von Null verschieden. Andererseits ist

$$\text{rot}\, \mathfrak{E} = -\mu \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t},$$

d. h. im gesamten Störungsgebiet herrscht ein zeitlich veränderliches magnetisches Feld, das ebenfalls durch ein System von Kraftlinien abgebildet werden kann. Nun gilt, wie für jeden Vektor

$$\text{div rot}\, \mathfrak{E} = 0,$$

d. h. die das magnetische Feld abbildenden $\mathfrak{H}$-Linien verlaufen auf geschlossenen Bahnen. Auch für sie muß im Gesamtbereich der Störung gelten:

$$\oint \mathfrak{H} \cdot ds \gtrless 0 = \int_f \text{rot}\, \mathfrak{H} \cdot df, \tag{6}$$

d. h. rot $\mathfrak{H}$ ist überall von Null verschieden. Da nun

$$\text{rot}\, \mathfrak{H} = \varepsilon \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}, \quad \text{div rot}\, \mathfrak{H} = 0,$$

so bedingt das magnetische Feld im gesamten Störungsgebiet ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld, dessen Kraftlinien in sich selbst zurücklaufen. Das Feld ist in seiner ganzen Ausdehnung divergenzfrei; es ist aus einem Quellenfeld ein reines Wirbelfeld geworden.

Diese Überlegung hatte zur Voraussetzung, daß der betrachtete Raum keine Leiter enthält. Jeder Leiter im Felde bzw. an seinen Grenzen ändert

insofern das Bild, als die tangentiellen Komponenten der elektrischen Feldstärke in der Grenzschicht zwischen Leiter und Dielektrikum verschwinden und auf der Leiteroberfläche wahre Ladungen erscheinen, die als Divergenzstellen des Vektors $\mathfrak{E}$ anzusprechen sind. Das Augenblicksbild der elektrischen Feldstärke in einem solchen Raume erscheint dann als Überlagerung eines solenoidalen und eines polaren Vektors, und zwar kann der letztere wiederum, genau wie beim statischen Felde, in der Form von durchlaufenden Linienzügen abgebildet werden, die sich von der einen Begrenzung des Dielektrikums bis zur anderen erstrecken. Der Unterschied gegenüber dem statischen Felde besteht aber darin, daß die Endpunkte der Linienzüge bzw. Kraftröhren auf den Leiteroberflächen sich auf diesen verschieben können und einem neuen Gleichgewichtszustande zustreben.

Während also in allen nichtstatischen Feldern die magnetische Feldstärke als rein solenoidaler Vektor erscheint, gilt das für die elektrische Feldstärke nur in denjenigen Teilen des Raumes, die so weit von den umgrenzenden Leitern entfernt sind, daß deren Einfluß vernachlässigt werden kann. In allen anderen Fällen erscheint auch im nichtstatischen Felde die elektrische Feldstärke als polarer Vektor.

In jedem Falle kann man aber, gleichgültig, ob es sich um einen polaren oder solenoidalen Vektor handelt, sich die Verschiebung der Linien als Folge der ponderomotorisch wirkenden Druckspannung vorstellen. Ändert sich z. B. die elektrische Feldstärke in einem dem betrachteten benachbarten Raumelemente um den Betrag $\Delta\mathfrak{E}$, so tritt eine Änderung der Druckspannung $p_n = \frac{1}{2}\varepsilon\mathfrak{E}^2$ um den Betrag Δp_n ein, und zwar soll diese zusätzliche Spannung auf das benachbarte Element hinwirken, wenn sich die Feldstärke in ihm vermindert hat, oder von ihm wegweisen, wenn sie größer geworden ist. Infolgedessen tritt, wenn n die Richtung der Spannung ist, eine Verschiebung der Kraftlinien um den Betrag Δn ein, und zwar so lange, bis der neue Gleichgewichtszustand erreicht ist. Das Spannungsgefälle $\frac{dp_n}{dn} = \varepsilon\mathfrak{E}\frac{d\mathfrak{E}}{dn}$, welches bei einer Gleichgewichtsstörung eintritt, ist also identisch mit demjenigen, das herrschen würde, wenn das Feld im Gleichgewicht wäre. Es wirkt stets in der Richtung, die durch die Gleichgewichtsstörung gegeben ist, und in dieser Richtung erfolgt auch die Kraftlinienbewegung. Ihre Geschwindigkeit muß hiernach stets normal zur Kraftlinie gerichtet sein (transversale Geschwindigkeit).

An der Zulässigkeit dieser Betrachtung wird nichts durch die Tatsache geändert, daß die Fortbewegung des elektrischen Feldes an das

gleichzeitige Auftreten eines entsprechenden magnetischen Wirbels geknüpft ist und umgekehrt: als Ursache, als Anstoß der Bewegung kann deshalb doch die ponderomotorische Wirkung der Spannungen angesehen werden. Die Notwendigkeit der Mitwirkung des anderen Feldteiles kommt in bestimmten Beziehungen über die Geschwindigkeit der Kraftlinienbewegung später noch zum Ausdruck.

In den bisherigen Betrachtungen war lediglich die Druckspannung als ponderomotorisch wirksam angesehen worden, die Zugspannung schied dabei vollständig aus. Es fragt sich, ob ihr nicht auch ein Einfluß auf die Bewegungsvorgänge im Felde zuzuschreiben ist. An sich ist ja die Vorstellung von einer sich in ihrer eigenen Richtung verschiebenden Linie gegenstandslos. Es hätte nur dann einen Sinn, von einer solchen Verschiebung zu sprechen, wenn auf der Linie ein bestimmter Punkt fixiert werden kann, dessen Bewegungen beobachtbar sind. Ein solcher Punkt kann nur der Quell- oder Senkpunkt eines polaren Vektors sein. Am gegebenen Orte will das besagen, daß die Kraftlinienzahl zufolge eines in der Richtung der Linien verlaufenden Vorgangs sich ändert, und zwar, weil neue Linien entstehen oder vorhandene verschwinden. Dies Entstehen oder Verschwinden von Kraftlinien ist auch dem bisherigen Vorstellungskreise vom Felde eines polaren Vektors nicht fremd. Eine kleine Elektrizitätsmenge, etwa ein elektrisches Elementarquantum, bewege sich infolge der elektrostatischen Anziehung auf eine gleichgroße Ladung entgegengesetzten Vorzeichens zu. Die zwischen beiden Mengen ausgespannt gedachte Kraftlinie verkürzt sich dann, bis ihre Länge beim Zusammen treffen der Ladungen den Wert Null erreicht. Sie ist damit verschwunden („zerfallen"). Ein polarisiertes Dielektrikum stellt man sich als eine Aufeinanderschichtung von elektrischen Ladungen abwechselnd entgegengesetzten Vorzeichens vor, die aus ihrer ursprünglichen, elektrisch neutralen Ruhelage um ein bestimmtes kleines Stück „verschoben" worden sind. Je zwei dieser Ladungen sind durch eine kurze „Verschiebungslinie" miteinander verbunden, und die Gesamtheit dieser kurzen Stücke ergibt die ganze Länge des Vektors $\varepsilon\mathfrak{E} = \mathfrak{D}$, die sich zwischen den Begrenzungen des Dielektrikums erstreckt. Wird durch irgendeine Maßnahme der Polarisationszustand aufgehoben, so bewegen sich die Ladungen wieder in ihre Ruhelage, alle kurzen Verschiebungslinien ziehen sich zu Null zusammen und die gesamte Röhre ist „zerfallen".

Eine solche Maßnahme kann z. B. darin bestehen, daß in das elektrische Feld ein Leiter eingeführt wird, die Linien des Vektors $\mathfrak{D}$ werden dann im ganzen vom Leiter erfüllten Raumteil in lauter kleinste Stücke zerfallen,

die sich bis auf die Länge Null zusammenziehen. Dabei setzt sich die im Raume des Leiters vorhanden gewesene elektrische Energie in Wärme um. Umgekehrt kann das ursprünglich elektrisch neutrale Dielektrikum in den Zustand der Polarisation verwandelt werden. Das bedeutet die Entstehung eines polaren Feldes und hat zur Voraussetzung, daß während dieses Vorganges Energie nichtelektromagnetischer Form in elektrische Energie umgewandelt worden ist.

Nun widerspricht es den Grundanschauungen über die Natur des elektromagnetischen Feldes, anzunehmen, daß das Entstehen oder Verschwinden des Polarisationszustandes, oder — im Bilde der Kraftlinienvorstellung gesprochen — das Entstehen oder Verschwinden der Kraftlinien zeitlos erfolge. Der Vorgang muß sich vielmehr zeitlich und räumlich stetig fortpflanzen; das Aufspalten oder Zusammenfließen der Kraftlinien muß an irgendeiner Stelle beginnen und mit einer bestimmten Geschwindigkeit längs der Kraftlinien fortschreiten. Da jedem Punkte des polarisierten Dielektrikums ein bestimmtes Potential zugeordnet werden kann, sei zunächst willkürlich festgesetzt, daß die Neubildung, der Aufspaltungsvorgang, jeweils an der Stelle des höchsten Potentials beginne und zu denjenigen niederen Potentials fortschreite, und daß das Verschwinden, der Zusammenfließungsvorgang, in der umgekehrten Reihenfolge verlaufe und daß die in der Zeit- und Raumeinheit auftretende Zahl der Divergenzpunkte der Feldstärke proportional sei. Damit ist die longitudinale Kraftliniengeschwindigkeit definiert.

Auf den solenoidalen Vektor ist die Vorstellung von einer longitudinalen Kraftliniengeschwindigkeit, die als Folge der im Felde herrschenden Zugspannung die Umsetzung der Energie in nichtelektromagnetische Form anzeigt, nicht anwendbar. Denn die longitudinale Geschwindigkeit ist ja im Grunde nicht eine solche der Kraftlinien, sondern ihrer Divergenzstellen; die Divergenz des solenoidalen Vektors ist aber im ganzen Raume Null. Trotzdem kann man sich vorstellen, daß auch beim solenoidalen Vektor die Zugspannung, indem sie auf eine Verkürzung der Kraftlinien hinstrebt, eine ponderomotorische Wirkung ausübt. Denn sie sucht die von der geschlossenen Kraftlinie umgrenzte Fläche zu verkleinern, ist also im entgegengesetzten Sinne wirksam wie die Druckspannung, die den gegenseitigen Abstand der Linien zu vergrößern strebt. Denkt man sich durch irgendeinen Vorgang die Wirkung der Druckspannung aufgehoben, so kann man sich vorstellen, daß die ponderomotorische Wirkung der Zugspannung die beiden Kraftlinien so weit nähert, bis sie zu einer einzigen verschmelzen. Umgekehrt würde, wenn die Wirkung der Druckspannung

merklich diejenige der Zugspannung überwiegen sollte, der entgegengesetzte Vorgang eintreten, d. h. aus einer vorhandenen Kraftlinie sich eine neue abspalten. Verschmelzung von Kraftlinien bedeutet Verminderung der Feldstärke und Abnahme der Energiedichte, Abspaltung von Kraftlinien den gegenteiligen Vorgang.

Hiernach kann man dem polaren Vektor eine transversale Geschwindigkeit als Wirkung der Druck- und eine longitudinale als diejenige der Zugspannung zuschreiben; die erstere ist rein translatorisch, die zweite zeigt den nichtelektromagnetisch-elektrischen Energieumsatz an. Der solenoidale Vektor hat nur eine transversale Geschwindigkeit als Wirkung der Druckspannung mit translatorischem Energietransport; die Zugspannung bewirkt die Vermehrung oder Verminderung der Energiedichte eines mit der Kraftliniengeschwindigkeit fortwandernden Raumteils.

3. Der elektromagnetische Energiestrom. In der ebenen elektromagnetischen Welle war der elektromagnetische Energiestrom gemäß Gleichung (1) und (3) ausgedrückt durch die Beziehung:

$$\mathfrak{S} = [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = \mathfrak{v}_0 \tfrac{1}{2} (\varepsilon \mathfrak{E}^2 + \mu \mathfrak{H}^2),$$

wobei $\mathfrak{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu}}$ gesetzt ist. Die durch die elektrische und magnetische Feldstärke dargestellte Energiedichte bewegt sich also mit der einheitlichen Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_0$ in der Richtung des Vektors $\mathfrak{S}$. Überträgt man diese Anschauung auf jede beliebige elektromagnetische Energieströmung außerhalb der Leiter, so kann man sich, wie vorher ausgeführt, die Feldstärken durch die beiderseitigen Kraftlinien repräsentiert denken, und wenn man dann deren Bewegung wie eine solche von realen Gebilden betrachten will, kann man sie mit derjenigen einer Flüssigkeit vergleichen, wobei die Volumenelemente der Flüssigkeit durch die sehr kleinen Stücke einer Kraftröhre dargestellt werden. Geht man aber dergestalt auf die Kraftlinien zurück, denen eine Geschwindigkeit zugeschrieben wird, so muß die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ der Energie in die beiden Komponenten $\mathfrak{v}_e$ und $\mathfrak{v}_m$, die den elektrischen und magnetischen Kraftlinien zugeordnet sind, zerlegt werden. Es ist also zu schreiben:

$$[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = \tfrac{1}{2} \varepsilon \mathfrak{E}^2 \mathfrak{v}_e + \tfrac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 \mathfrak{v}_m. \tag{7}$$

Man kann jedes der beiden Einzelglieder der rechten Seite rein formal zunächst als ein Produkt aus drei polaren Vektoren auffassen und daher jeweils als Produkt aus einem polaren und einem axialen Vektor betrachten, also schreiben:

$$[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = \tfrac{1}{2} \varepsilon \left[\mathfrak{E} [\mathfrak{v}_e, \mathfrak{E}]\right] + \tfrac{1}{2} \mu \left[\mathfrak{H} [\mathfrak{v}_m, \mathfrak{H}]\right]. \tag{8}$$

denn die Ausrechnung der rechten Seite ergibt:

$$[\mathfrak{E},\mathfrak{H}] = \tfrac{1}{2}\varepsilon(\mathfrak{E}^2)\mathfrak{v}_e - \tfrac{1}{2}\varepsilon(\mathfrak{v}_e,\mathfrak{E})\mathfrak{E} + \tfrac{1}{2}\mu(\mathfrak{H}^2)\mathfrak{v}_m - \tfrac{1}{2}\mu(\mathfrak{v}_m,\mathfrak{H})\mathfrak{H}.$$

Das erste und dritte Glied der rechten Seite stellen die transversale Energieströmung dar, das zweite und vierte die longitudinale, die im Nichtleiter zu Null wird. Andererseits ist

$$[\mathfrak{E},\mathfrak{H}] = \tfrac{1}{2}[\mathfrak{E},\mathfrak{H}] + \tfrac{1}{2}[\mathfrak{E},\mathfrak{H}]. \tag{9}$$

Aus (8) und (9) kann man folgern:

$$\mathfrak{E} = [\mu\mathfrak{H},\mathfrak{v}_m], \quad \mathfrak{H} = [\mathfrak{v}_e,\varepsilon\mathfrak{E}]. \tag{10a, b}$$

(10a) ist die von Lorentz stammende Definition des Ampèreschen Gesetzes, (10b) die von Thomson abgeleitete Form des Biot-Savartschen Gesetzes.

Aus der Identität $\frac{1}{2}[\mathfrak{E},\mathfrak{H}] = \frac{1}{2}[\mathfrak{E},\mathfrak{H}]$ folgt weiter:

$$\varepsilon\left[\mathfrak{E}[\mathfrak{v}_e,\mathfrak{E}]\right] = \mu\left[\mathfrak{H}[\mathfrak{v}_m,\mathfrak{H}]\right]. \tag{11}$$

Der elektromagnetische Energiestrom besteht also aus zwei *gleichen* Teilen, dem elektrischen und dem magnetischen. Die Geschwindigkeiten dieser beiden Teilströme haben die gleiche Richtung und verhalten sich umgekehrt wie die zugehörigen Energiedichten.

Besonders übersichtlich gestalten sich die Verhältnisse, wenn, wie in der Mehrzahl der Fälle, die beiden Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ normal zueinander gerichtet sind. Aus Gleichung (1) und (3) ergibt sich dann:

$$\mathfrak{v} = \frac{[\mathfrak{E},\mathfrak{H}]}{\frac{1}{2}(\varepsilon\mathfrak{E}^2+\mu\mathfrak{H}^2)} = \frac{|\mathfrak{E}|\cdot|\mathfrak{H}|}{\frac{1}{2}(\varepsilon\mathfrak{E}^2+\mu\mathfrak{H}^2)} = \frac{1}{\frac{1}{2}\left(\varepsilon\frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{H}}+\mu\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{E}}\right)}, \tag{12, 13}$$

wobei $\mathfrak{v}$ jedenfalls nicht $\mathfrak{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ sein kann.

Es werde nunmehr gesetzt:

$$\frac{\varepsilon\mathfrak{E}^2}{\mu\mathfrak{H}^2} = \operatorname{tg}\varphi,$$

dann wird aus (13):

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_0\frac{\sqrt{\operatorname{tg}\varphi}}{\frac{1}{2}(1+\operatorname{tg}\varphi)}. \tag{14}$$

Die Funktion $\frac{\sqrt{\operatorname{tg}\varphi}}{\frac{1}{2}(1+\operatorname{tg}\varphi)}$ ist, wie eine einfache Betrachtung ergibt, für jeden beliebigen positiven Wert von $\operatorname{tg}\varphi$ stets kleiner als Eins, mit Ausnahme des Wertes $\operatorname{tg}\varphi = 1$, für den sie ebenfalls zu Eins wird. Es folgt daraus, daß $\mathfrak{v}$ für positive Werte des Quotienten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ — und nur

solche sind hier möglich — im allgemeinen kleiner als $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ sein muß und nur für den Grenzfall $\frac{1}{2}\varepsilon\mathfrak{E}^2 = \frac{1}{2}\mu\mathfrak{H}^2$ den Wert der Lichtgeschwindigkeit erreicht.

Unter der Voraussetzung $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ folgt ferner aus Gleichung (10):

$$\mathfrak{v}_e = \frac{1}{\varepsilon}\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{E}}, \quad \mathfrak{v}_m = \frac{1}{\mu}\frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{H}}. \tag{15}$$

Es wird also aus (13):

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\mathfrak{v}_e} + \frac{1}{\mathfrak{v}_m}\right)} = \frac{\mathfrak{v}_e \cdot \mathfrak{v}_m}{\frac{1}{2}(\mathfrak{v}_e + \mathfrak{v}_m)}, \tag{16}$$

$$\mathfrak{v}_e \cdot \mathfrak{v}_m = \frac{1}{\varepsilon\mu} = \mathfrak{v}_0^2, \tag{17}$$

$$\mathfrak{v} = \frac{\mathfrak{v}_0^2}{\frac{1}{2}(\mathfrak{v}_e + \mathfrak{v}_m)}. \tag{18}$$

Wenn also die Vektoren der elektrischen und der magnetischen Feldstärke normal zueinander gerichtet sind, dann sind die beiden zugehörigen Kraftliniengeschwindigkeiten dadurch bestimmt, daß ihr Produkt gleich dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit ist. Die eine der beiden liegt infolgedessen unter, die andere über der Lichtgeschwindigkeit. Sie werden untereinander und der Lichtgeschwindigkeit gleich, wenn die elektrische Energie des Raumteiles gleich der magnetischen ist.

4. Die Divergenzen des elektromagnetischen Energiestromes. Bleibt man bei der Betrachtung der Bewegung der elektrischen und magnetischen Kraftlinien im Bilde der Flüssigkeitsbewegung, so kann man in bekannter Weise schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\mathfrak{E}}{dt} &= \frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t} + (\mathfrak{v}_e \operatorname{grad})\,\mathfrak{E}, \\ \frac{d\mathfrak{H}}{dt} &= \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t} + (\mathfrak{v}_m \operatorname{grad})\,\mathfrak{H}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Bezeichnet man ferner mit $\frac{d\mathfrak{A}}{dt}$ die zeitliche Zunahme der Divergenz des Vektors $\mathfrak{A}$ in einem mit der Materie — in diesem Falle also mit den Kraftlinien — fortbewegten Raumelemente, so kann man das Gleichungspaar (19) bekanntlich umformen in

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t} &= \frac{d\mathfrak{E}}{dt} - \operatorname{rot}[\mathfrak{E}, \mathfrak{v}_e] - \mathfrak{v}_e \operatorname{div}\mathfrak{E}, \\ \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t} &= \frac{d\mathfrak{H}}{dt} - \operatorname{rot}[\mathfrak{H}, \mathfrak{v}_m] - \mathfrak{v}_m \operatorname{div}\mathfrak{H}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Multipliziert man die Gleichungen (20) skalar mit $\varepsilon \mathfrak{E}$ bzw. $\mu \mathfrak{H}$ und addiert sie, so ergibt sich

$$\left(\varepsilon \mathfrak{E}, \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}\right) + \left(\mu \mathfrak{H}, \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}\right) = \left(\varepsilon \mathfrak{E}, \frac{d \mathfrak{E}}{\underline{d t}}\right) - (\varepsilon \mathfrak{E}, \operatorname{rot} [\mathfrak{E}, \mathfrak{v}_e]) - (\varepsilon \mathfrak{E}, \mathfrak{v}_e \operatorname{div} \mathfrak{E})$$
$$+ \left(\mu \mathfrak{H}, \frac{d \mathfrak{H}}{\underline{d t}}\right) - (\mu \mathfrak{H}, \operatorname{rot} [\mathfrak{H}, \mathfrak{v}_m]) - (\mu \mathfrak{H}, \mathfrak{v}_m \operatorname{div} \mathfrak{H}). \quad (21)$$

Berücksichtigt man, daß

$$\varepsilon \mathfrak{E} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \mathfrak{H}, \qquad \mu \mathfrak{H} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = - \operatorname{rot} \mathfrak{E},$$

und daß

$$(\mathfrak{E}, \operatorname{rot} \mathfrak{H}) - (\mathfrak{H}, \operatorname{rot} \mathfrak{E}) = - \operatorname{div} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = - \operatorname{div} W \mathfrak{v},$$

so wird aus (21)

$$\operatorname{div} W \mathfrak{v} = - \left(\varepsilon \mathfrak{E}, \frac{\partial \mathfrak{E}}{\underline{\partial t}}\right) - \left(\mu \mathfrak{H}, \frac{d \mathfrak{H}}{\underline{d t}}\right) + (\varepsilon \mathfrak{E}, \operatorname{rot} [\mathfrak{E}, \mathfrak{v}_e])$$
$$+ (\mu \mathfrak{H}, \operatorname{rot} [\mathfrak{H}, \mathfrak{v}_m]) + (\varepsilon \mathfrak{E}, \mathfrak{v}_e \operatorname{div} \mathfrak{E}) + (\mu \mathfrak{H}, \mathfrak{v}_m \operatorname{div} \mathfrak{H}) \quad (22)$$

als Grundgleichung des elektromagnetischen Energiestromes.

Jedes Glied der rechten Seite bezeichnet also eine Divergenz des elektromagnetischen Energiestromes, besagt also, daß in dem betrachteten Raumteil elektrische oder magnetische Energie ein- oder ausströmt. Das Einströmen der Energie bedingt einen Zuwachs der Gesamtenergie dieses Raumteiles, das Ausströmen eine entsprechende Abnahme. Es ist nun zunächst denkbar, daß Zuwachs oder Abnahme an der elektrischen oder magnetischen Form der Energie des Raumteils nichts ändern. Es ist ferner möglich, daß mit dem Ein- oder Ausströmen gleichzeitig ein Artwechsel der Energie vor sich geht. Dieser Artwechsel kann sich entweder innerhalb der elektromagnetischen Form abspielen, so daß elektrische in magnetische bzw. magnetische in elektrische Energie umgewandelt wird. Es ist aber auch möglich, daß die elektrische Energie in solche nichtelektromagnetischer Form übergeht oder umgekehrt. Bei der magnetischen Energie ist ein solcher Übergang in die nichtelektromagnetische Form nicht möglich.

Hiernach können die auf der rechten Seite der Grundgleichung auftretenden Divergenzen dreierlei Art sein.

Die erste Gruppe, entsprechend den beiden ersten Gliedern der rechten Seite, bilden diejenigen Divergenzen, die sich in einem mit der Kraftliniengeschwindigkeit fortschreitenden Raumteil zeitlich ändern. In diesem Raumteil tritt also eine Anreicherung oder Verarmung an elektrischer oder magnetischer Energie ein; er wird aufgeladen oder entladen, und die Diver-

genzen mögen daher diejenigen der *Speicherung* heißen. Die zweite Gruppe, entsprechend dem dritten und vierten Gliede der rechten Seite, sind diejenigen Divergenzen, die dadurch bedingt sind, daß die elektrischen und magnetischen Kraftlinien sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch den Raum bewegen, was nach dem Maxwellschen Vorstellungskreise nur durch eine ständige wechselseitige Umformung elektrischer Energie in magnetische möglich ist. Sie sollen die Divergenzen der *Fortbewegung* heißen. Die letzte Gruppe endlich, entsprechend dem fünften Gliede der rechten Seite, wird durch diejenigen Divergenzen dargestellt, die durch die Bewegung von Divergenzpunkten der elektrischen Kraftlinien selbst hervorgerufen werden. (Das sechste Glied muß stets Null sein, weil es keine Divergenzpunkte des Vektors $\mathfrak{H}$ gibt.) Sie kennzeichnen also alle diejenigen Stellen, an denen elektrische Kraftlinien durch Aufspaltung neu entstehen oder durch Zusammenfließen verschwinden; wo sich also nach dem Vorausgegangenen elektrische Energie in die nichtelektromagnetische Form verwandelt. Diese Divergenzpunkte sind also diejenigen der *Energiewandlung*.

Wie man sieht, werden also die Divergenzen der Speicherung erzeugt durch die Wirkung der Zugspannung im solenoidalen Vektor, diejenige der Fortbewegung durch die Druckspannung im polaren und solenoidalen Vektor und diejenige der Energiewandlung durch die Zugspannung im polaren Vektor.

5. Die stationäre Strömung. Es sei nun ein Teil des Raumes betrachtet, in dem sich ein elektromagnetischer Vorgang dergestalt abspiele, daß in ihm weder Divergenzen der Energiespeicherung noch solche der Energiewandlung auftreten, sondern nur solche der Fortbewegung, und die Summe dieser Divergenzen im betrachteten Raumteil soll zeitlich konstant sein, d. h. es soll gelten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\int_v (\varepsilon\mathfrak{E}, [\operatorname{rot}\mathfrak{E}, \mathfrak{v}_l])\,\partial v &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t}\int_v (\mu\mathfrak{H}, [\operatorname{rot}\mathfrak{H}, \mathfrak{v}_m])\,dv &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Beschränkt man sich zunächst auf die Betrachtung der elektrischen Vorgänge innerhalb eines Raumelementes, so ist

$$\begin{aligned}(\varepsilon\mathfrak{E}, \operatorname{rot}[\mathfrak{E}, \mathfrak{v}_e] = \varepsilon\mathfrak{E}^2 \operatorname{div}\mathfrak{v}_e - (\varepsilon\mathfrak{E}, \mathfrak{v}_e \operatorname{div}\mathfrak{C}) + \varepsilon(\mathfrak{E}, ((\mathfrak{v}_e \operatorname{grad})\mathfrak{E}) \\ - (\varepsilon\mathfrak{E}, (\mathfrak{E}\operatorname{grad})\mathfrak{v}_e).\end{aligned} \tag{24}$$

In dieser Gleichung ist von den vier Gliedern der rechten Seite zunächst das erste: $\varepsilon\mathfrak{E}^2 \operatorname{div}\mathfrak{v}_e$ gleich Null, weil nach der Voraussetzung keine Diver-

genzen der Geschwindigkeit auftreten können, ferner das zweite: $(\varepsilon \mathfrak{E}, \mathfrak{v}_e \operatorname{div} \mathfrak{E})$ gleich Null, weil der Vektor $\mathfrak{E}$ ein solenoidaler Vektor sein soll, und endlich das vierte: $(\varepsilon \mathfrak{E}, (\mathfrak{E} \operatorname{grad}) \mathfrak{v}_e)$ gleich Null, weil die Kraftliniengeschwindigkeit rein transversal ist und das skalare Produkt $(\mathfrak{E} \operatorname{grad}) \mathfrak{v}_e$ daher gleich Null sein muß. Es bleibt daher:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \mathfrak{E}, (\mathfrak{v}_e \operatorname{grad}) \mathfrak{E}) = 0. \tag{25}$$

Ist n die zu E normale Richtung von $\mathfrak{v}_e$, so kann Gleichung (25) in skalarer Schreibweise geschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon E v_e \frac{\partial E}{\partial n} \right) = 0,$$

$$E \frac{\partial v_e}{\partial t} + v_e \frac{\partial E}{\partial t} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (E v_e) = 0, \quad E v_e = \text{Const}, \tag{26}$$

d. h. unabhängig von der Zeit ist innerhalb eines beliebigen Raumteiles die Kraftliniendichte der Geschwindigkeit umgekehrt proportional. Das bedeutet: die aufeinanderfolgenden Linien A, B, C, D, ... bewegen sich derart, daß nach Ablauf der Zeit T_1 die Linie A am Orte B, Linie B am Orte C, Linie C am Orte D angekommen ist und daß nach Ablauf einer gleichen Zeit $T_2 = T_1$ sich A in C, B in D befindet usf., während die freiwerdenden Plätze A, B, ... von neuen, nachrückenden Linien besetzt worden sind. Zu jedem beliebigen Zeitpunkt erscheint also die geometrische Kraftlinienverteilung stets die gleiche, das Feld *erscheint* statisch (quasistatisches Feld).

Der betrachtete Raum werde nunmehr durch solche Raumteile begrenzt, in denen die Divergenzen der Energiewandlung auftreten, in denen also entweder nichtelektromagnetische Energie in die elektrische Form umgewandelt werde oder umgekehrt. Der Einfachheit halber sei zunächst der letztere Fall behandelt, in der Annahme, daß der betrachtete Raumteil ein fadenförmiger Leiter sei. Es fällt dann $\mathfrak{v}_e$ in die Richtung von E, und es gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \mathfrak{E}, \mathfrak{v}_e \operatorname{div} \mathfrak{E}) = 0. \tag{27}$$

Bezeichnet s die jeweilige Richtung von E bzw. $\mathfrak{v}_e$, so ist

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon E v_e \frac{\partial E}{\partial s} \right) = 0,$$

und daraus folgt wie oben

$$E \cdot v_e = \text{Const}. \tag{28}$$

Die Geschwindigkeit v_e ist in diesem Zusammenhang diejenige, welche in den vorausgegangenen Erörterungen als die longitudinale Geschwindigkeit bezeichnet worden war, d. h. die Geschwindigkeit der Divergenzpunkte des Vektors E in seiner Richtung, deren Zahl unter sonst gleichen Umständen der Größe der Feldstärke proportional sein muß. Die Größe Ev_e kennzeichnet also die Stromstärke in dem betrachteten Teil des Leiters, und Gleichung (28) besagt, daß diese unter den gemachten Voraussetzungen zeitlich konstant ist.

Es entsteht noch die Frage, welchen Einfluß solche Teile des von den Kraftlinien durchzogenen Raumes auf den Vorgang ausüben, die mit Leitern angefüllt sind. Zum Unterschied von demjenigen Leiter, in dem sich die Divergenzen der Energiewandlung bilden und der einen integrierenden Teil des Gesamtsystems darstellt, sollen diese Raumteile „systemfremde" Leiter heißen. Sie sind dadurch charakterisiert, daß sie vom Gesamtsystem allseitig durch das Dielektrikum isoliert sind. Als Beispiel für einen solchen systemfreien Leiter möge der Bleimantel eines Kabels angesehen werden. Beim Auftreffen der Kraftlinien der stationären Strömung auf einen solchen systemfreien Leiter, den die Linie auf ihrem Wege zu durchschreiten hat, muß sie ebenso zerreißen wie beim systemeigenen Leiter. Ihre Fußpunkte wandern als gleiche, entgegengesetzte Ladungen unter dem Druck der nachfolgenden Linien so lange, bis sie sich an einem Punkte der Oberfläche, der dem ersten Auftreffpunkt gegenüberliegt, wieder vereinigen, und die wiederhergestellte Linie sich wiederum vom Leiter löst. Da seine Oberfläche Äquipotentialfläche ist, bedingt diese Überschreitung des Leiters keinen Energieverlust. Man kann auch, wenn man dieser „oberflächlichen" Betrachtungsweise eine andere vorzieht, sich vorstellen, daß die beiden Fußpunkte der zerrissenen Linie im Innern des Leiters durch eine Strömungslinie verbunden sind, welche die Bahn charakterisiert, auf der die Verschiebung der Leitungselektronen vor sich geht. Solange die Strömungslinie anwächst, wird eine bestimmte Energie an den Leiter abgegeben, die mit der Wiederzusammenziehung der Strömungslinie wiedergewonnen wird; der Gesamtenergieverbrauch des Leiters ist also auch hierbei gleich Null.

In der stationären Strömung hat man sich also innerhalb des Leiters einen Zerfall der Kraftlinien vorzustellen, derart, daß die Neubildung und der Abfluß der Divergenzen des Vektors $\mathfrak{E}$ in seiner Richtung, die mit der Richtung des fadenförmigen Leiters übereinstimmt, in bezug auf die Zeit unveränderlich ist (Gleichstrom). Dabei bildet der Leiter gewissermaßen den leeren Raum, in dem infolge der Maxwellschen Spannungen die elektrischen Kraftlinien von allen Seiten hineingedrückt werden. Infolgedessen

entsteht im Raume außerhalb des Leiters eine Bewegung der elektrischen und im Zusammenhang und in Abhängigkeit von ihr eine solche der magnetischen Kraftlinien, deren Geschwindigkeit derart räumlich verteilt ist, daß das gesamte Feld in jedem Zeitpunkt die gleiche geometrische Verteilung aufweist und daher als statisches Feld *erscheint*, obgleich es in Wirklichkeit kein statisches Feld *ist*. Der Ursprung der wandernden elektrischen Kraftlinien ist dort zu suchen, wo sich infolge der Umwandlung von nichtelektromagnetischer Energie in die elektrische Form neue Kraftlinien durch Aufspaltung der vorhandenen bilden (Divergenzen der Energiewandlung); der Ursprung der wandernden magnetischen Linien überall dort, wo überhaupt eine Bewegung der elektrischen Linien erfolgt (Divergenzen der Fortbewegung). Divergenzen der Speicherung besitzt die stationäre Strömung nicht, sie treten erst bei Änderung des stationären Zustandes auf.

In demjenigen Teile des Raumes, in dem der reine Energietransport stattfindet, bilden also die Divergenzpunkte der elektromagnetischen Energieströmung eine beliebig dicht aufeinanderfolgende Reihe; die Energieströmung kann also durch einen Vektor abgebildet werden, dessen Quellen am Entstehungsort der elektrischen Kraftlinien und dessen Senken sich im Leiter befinden; die Richtung dieses Vektors fällt also mit derjenigen des Geschwindigkeitsvektors der Kraftlinien beider Art zusammen. Der Vektor zeigt zugleich zeitlich und ursächlich den Ablauf der Erscheinung an: das primäre ist der Aufbau des elektromagnetischen Feldes in der „Stromquelle", das sekundäre die Wanderung dieses Feldes durch das Dielektrikum und das tertiäre das Verschwinden des Feldes und Entstehen des Leitungsstromes. Nicht der Strom baut sich das Feld auf, sondern dies baut sich den Strom auf. Das letztere gilt nicht nur von der stationären Strömung, sondern grundsätzlich von jedem elektromagnetischen Vorgang.

6. Die nichtstationäre Strömung. Das einfachste Beispiel zur Betrachtung einer nichtstationären Strömung sind die Vorgänge in einem Kreise, der aus einem Kondensator und einem die Belegungen verbindenden Leiter besteht. Der Kondensator sei aufgeladen und der Vorgang durch Schließen des Stromkreises eingeleitet. Die elektrische Energie des Dielektrikums strömt dann in den umgebenden Raum ab. Diejenigen Kraftlinien, die in unmittelbarer Nähe des Leiters angekommen sind, werden in der vorher beschriebenen Weise von ihm absorbiert und erzeugen den Leitungsstrom. Ihre Zahl ist aber anfangs noch sehr gering, denn der größte Teil des auswandernden elektrischen Feldes wird zunächst dafür benötigt, den von ihnen durchschrittenen Raum mit Energie aufzuladen und dies in um so höherem Grade, je mehr die geometrische Gestalt des Leitergebildes und

die Permeabilität der in Frage kommenden Raumteile eine Anhäufung von (magnetischer) Energie bedingt (Wirkung der Selbstinduktion). Für diesen Vorgang wird eine gewisse Zeit benötigt, die nicht nur von der Menge der aufzuspeichernden Energie, sondern auch von ihrer Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_0 \frac{\sqrt{\operatorname{tg}\varphi}}{1+\operatorname{tg}\varphi}$ abhängt. Bei kleinen Werten von $\operatorname{tg}\varphi = \frac{\varepsilon \mathfrak{E}^2}{\mu \mathfrak{H}^2}$ kann die Strömungsgeschwindigkeit so viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit $\mathfrak{v}_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ sein, daß sie in der Betrachtung nicht mehr vernachlässigt werden darf. Der Vektor, dessen Quellen $\operatorname{div}\mathfrak{S} = (\varepsilon\mathfrak{E},\ \mathfrak{v}_e \operatorname{div}\mathfrak{E})$ im Dielektrikum des Kondensators liegen, hat während dieser Aufladungsperiode die Mehrzahl seiner Senken

$$\operatorname{div}\mathfrak{S} = \varepsilon\dot{\mathfrak{E}},\ \frac{d\mathfrak{E}}{dt} \quad \text{bzw.} \quad \operatorname{div}\mathfrak{S} = \mu\dot{\mathfrak{H}},\ \frac{d\mathfrak{H}}{dt}$$

in den auf den Leiter zuwandernden Teilen des elektromagnetischen Feldes. Erst wenn der weitere Zustrom von Energie aus dem Dielektrikum des Kondensators versiegt, gibt der den Leiter umgebende Speicher Energie an ihn ab, die Quellen verschieben sich aus dem Dielektrikum des Kondensators in den geladenen Raum und treten an Stelle der ursprünglichen Senken, die nunmehr ihr Vorzeichen umkehren, während die Senken selbst als $\operatorname{div}\mathfrak{S} = -(\varepsilon\mathfrak{E},\ \mathfrak{v}_e \operatorname{div}\mathfrak{E})$ auf den Leiter vorrücken.

Nun spielt sich grundsätzlich dieser Vorgang im ganzen nicht von Leitern erfüllten Raume um den Leiter herum ab; die Verteilung von $\mathfrak{S}$ ist ja durch das Vektorprodukt $[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]$ bestimmt, das im allgemeinen erst wie $1/r$ verschwindet, wenn r die Entfernung des betrachteten Aufpunktes vom Leiter bezeichnet. Nach genügend langer Zeit ist zwar alle aus dem Dielektrikum auf verschiedenen Bahnen ausgewanderte Energie auf der Leiteroberfläche eingetroffen, aber diese Zeit muß auch vorhanden sein, um den Prozeß zu Ende zu führen.

Nach dem Abklingen des Vorganges der ersten Halbperiode ist der Kondensator wiederum, diesmal mit entgegengesetzten Vorzeichen, aufgeladen, und die elektrischen Kraftlinien treten aufs neue aus seinem Dielektrikum heraus, wobei die Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die entgegengesetzte Richtung haben wie vorher. Das nunmehr den Leiter umgebende Feld wird also gegen denjenigen Teil des Feldes, das etwa aus der ersten Halbperiode des Vorganges stammend, noch nicht im Leiter untergetaucht ist, durch eine Zone abgegrenzt sein, in der sowohl die elektrische wie auch

die magnetische Feldstärke den Wert Null haben. In dieser Zone ist also auch das Spannungsgefälle

$$\frac{dp_n}{dn} = \varepsilon \mathfrak{E} \frac{d\mathfrak{E}}{dn} \quad \text{bzw.} \quad \mu \mathfrak{H} \frac{d\mathfrak{H}}{dn} = 0,$$

und beiderseits von ihr weist es in entgegengesetzte Richtung. Wenn man nun das Spannungsgefälle entsprechend dem zweiten Abschnitt dieser Betrachtung als Ursache der Kraftlinienbewegung ansieht, so besagt das, daß diese Zone von den Kraftlinien nicht durchschritten werden kann. Solange also die Kraftlinien aus der zweiten Halbperiode den Leiter rings umgeben, ist er gegen das Feld der ersten Halbperiode abgeriegelt. Der aus ihr noch stammende Teil des elektromagnetischen Energiestromes kann nicht mehr in den Leiter zurückkehren.

Die aus dem Kondensatordielektrikum austretende Energie, die elektromagnetische „Strahlung", spaltet sich daher auf ihrem Wege in zwei Teile: der erste kehrt in den Kreis zurück, aus dem er hervorgegangen ist, der zweite wird an dieser Rückkehr gehindert und wandert in den Raum hinaus. Der erste Teil soll die gebundene, der zweite die freie Strahlung heißen.

Hiernach gibt jeder von einem Wechselstrom durchflossene Stromkreis einen Teil seiner Energie als freie Strahlung in den umgebenden Raume ab. Wie groß dieser Anteil der freien Strahlung an der Gesamtenergie des Kreises ist, hängt also zunächst davon ab, wie sich der Vektor des Energiestromes $\mathfrak{S}$ bei einer einmaligen Halbperiode im Raume verteilt. Diese Verteilung ist bedingt durch den geometrischen Aufbau des Kreises, und es ist einleuchtend, daß unter sonst gleichen Verhältnissen ein um so größerer Teil der $\mathfrak{S}$-Linien in den Außenraum verlagert wird, je ausgedehnter das Quellgebiet im Kondensatordielektrikum ist, je weiter sich also das elektrische Feld im statischen Zustand in diejenigen Raumteile erstreckt, die vom Leiter möglichst weit entfernt liegen. Der Anteil der freien Strahlung an der Gesamtenergie ist ferner davon abhängig, in welcher Zeit die Divergenzen

$$\operatorname{div} \mathfrak{S} = \varepsilon \mathfrak{E}, \frac{d\mathfrak{E}}{dt} \quad \text{bzw.} \quad \mu \mathfrak{H}, \quad \frac{d\mathfrak{H}}{dt}$$

ihr Vorzeichen wechseln, denn davon hängt es in erster Linie ab, in welcher Zeit die Abriegelung des Leiters durch die zweite Halbperiode vor sich geht. Je kürzer diese Zeit ist, ein um so größerer Teil der auf den Außenbahnen fließenden Energie wird an der Rückkehr in den Leiter verhindert.

7. *Der Poyntingsche Vektor.* Bereits in der Einleitung war erwähnt worden, daß bei der üblichen Definition des Vektors der Strahlung $\mathfrak{S} = [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]$ die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ohne jede einschränkende Bedingung

eingeführt werden. Kreuzt man also je ein statisches elektrisches und magnetisches Feld miteinander, die unabhängig voneinander bestehen, so muß das vektorielle Produkt ihrer Feldstärken ebenfalls eine Energieströmung darstellen. Da diese Energieströmung nicht nachweisbar ist, so soll sie in geschlossenen Bahnen verlaufen. Das Unbefriedigende dieser Deutung ist von jeher empfunden worden. Schon Emil Cohn („Das elektromagnetische Feld", 1. Aufl., 1900, S. 405) sagt daher sehr deutlich: ... „Diese Auffassung (von der in geschlossenen Bahnen verlaufenden, nach außen nicht nachweisbaren Energieströmung) erscheint gewaltsam; als natürlich würde hier nur eine Darstellung gelten können, welche die Energieströmung überall gleich Null ergibt."

Diese „natürliche" Darstellung besteht nun einfach in der einschränkenden Voraussetzung, daß der Ansatz $\mathfrak{S} = [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]$ nur für nichtstatische, d. h. zeitlich veränderliche Felder gilt. In der üblichen Ableitung des Poyntingschen Ansatzes ist diese Einschränkung auch enthalten; nur wird sie scheinbar immer übersehen. Bekanntlich geht die Ableitung von den beiden Grundgleichungen aus:

$$\varepsilon \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \lambda \mathfrak{E} = \text{rot}\, \mathfrak{H},$$

$$\mu \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = -\text{rot}\, \mathfrak{E}.$$

Die beiden Gleichungen werden mit $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ multipliziert, addiert und über ein endliches Raumgebiet integriert. Dann ergibt sich auf der linken Seite ein Ausdruck für die zeitliche Änderung der in dem betrachteten Raume enthaltenen elektromagnetischen Energie und auf der rechten ein solcher für das vektorielle Produkt $[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = \mathfrak{S}$. Nun gelten aber die Ausgangsgleichungen nur für nichtstatische, zeitlich veränderliche Zustände, und insbesondere gibt es kein statisches Feld, in dem die Größe rot $\mathfrak{E}$ einen von Null verschiedenen Wert hat. Infolgedessen kann auch das vektorielle Produkt aus $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in diesem Zusammenhang nur eingeführt werden, wenn $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ zeitlich veränderliche Größen sind.

Daß man nicht von vornherein diese naheliegende einschränkende Bedingung machte, hat augenscheinlich daran gelegen, daß man gewohnt war, das elektromagnetische Feld eines stationären Stromes als statisch anzusehen. Die Darstellung der Vorgänge durch die Kraftlinienbewegung enthüllt dieses Feld als pseudostatisches, zeitlich veränderliches Feld und erlaubt, darauf den Poyntingschen Ansatz anzuwenden, ohne die oben genannte Einschränkung fallen zu lassen. Sie erscheint daher schon aus diesem Grunde folgerichtiger als die bisher übliche Darstellungsweise.

Über eine experimentelle Untersuchung der Kontaktdauer eines harten Hammers mit einer Klaviersaite. I.

Von **K. C. Kar** und **M. Ghosh** in Calcutta.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1930.)

Die experimentellen Bestimmungen der Kontaktdauer und ihrer Abhängigkeit von der Lage des Berührungspunktes sind im allgemeinen in zwei Richtungen vorgenommen worden: 1. nach der elektrischen Methode, wie bei Raman und Banerjee*, George** und seinen Mitarbeitern, und 2. vermittelst Schattenaufnahmen von Hammer und Saite während der Berührung, wie bei George***, R. N. Ghosh und Bhargava****, Banerjee und R. Ganguli†. Obgleich die Untersuchung von Raman und Banerjee mehr oder minder qualitativer Natur ist, da sie in der Beobachtung des ballistischen Ausschlags eines Galvanometers, das in einen elektrischen Stromkreis mit Saite und Hammer geschaltet war, bestand, kann man sie doch als bahnbrechend in dieser Richtung bezeichnen, weil sie zum erstenmal zeigte, daß sich die Kontaktdauer unstetig mit dem Abstand des angeschlagenen Punktes ändert. Als nächster stellte George einen ähnlichen Versuch mit einem Oszillographen an und bestätigte im allgemeinen die Ergebnisse von Raman und Banerjee. Es sei hier bemerkt, daß die Georgesche Methode gegenüber der von Raman und Banerjee eine entschiedene Verbesserung darstellt. Die von George und Banerjee und Ganguli†† mit der photographischen Methode erhaltenen Ergebnisse sind jedoch nicht sehr systematisch. In ihrer Arbeit haben Banerjee und Ganguli den Versuch unternommen, die Theorien von Kaufmann††† und Das†††† zu prüfen. Hierbei haben sie aber den Kaufmannschen Ausdruck für die Kontaktdauer, wenn der Hammer sehr nahe einem Ende anschlägt, auf Anschlagpunkte angewendet, die

---

* C. V. Raman u. A. N. Banerjee, Proc. Roy. Soc. London (A) **97**, 99, 1920.

** E. F. George, ebenda **108**, 284, 1925.

*** E. F. George, Phil. Mag. **84**, 34, 1924; Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 111, 1927.

**** R. N. Ghosh u. S. Bhargava, Phil. Mag. **47**, 1142, 1924; **49**, 121, 1925.

† A. N. Banerjee u. R. Ganguli, ebenda **7**, 345, 1929.

†† A. N. Banerjee u. R. Ganguli, l. c.

††† H. P. Kaufmann, Wied. Ann. **54**, 675, 1895.

†††† P. Das, Proc. Ind. Ass. **7**, Teil I und II, S. 13, 1921; **9**, Teil IV, S. 297, 1926.

in weiter Entfernung vom Ende lagen. Andererseits haben sie bei der Prüfung der Dasschen Theorie die Reflexion der Welle am entfernteren Ende nicht in Betracht gezogen. Dies sind unseres Erachtens die Gründe dafür, daß sie für große Abstände des Berührungspunktes einen beträchtlichen Unterschied zwischen ihren Versuchsergebnissen und den theoretischen Werten von Kaufmann und Das finden. Außerdem sind auch ihre Messungen der Kontaktdauer aus der Plattengeschwindigkeit nicht einwandfrei.

In einer Reihe in der letzten Zeit veröffentlichter Arbeiten haben wir* die theoretische Seite des Problems der Klaviersaite schon eingehend diskutiert und haben eine eigene Theorie gebracht, die sich gleichzeitig als viel einfacher und allgemeiner als die übrigen vorhandenen Theorien, insbesondere als die Dassche Theorie ergeben hat. Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um einige unserer theoretischen Ergebnisse

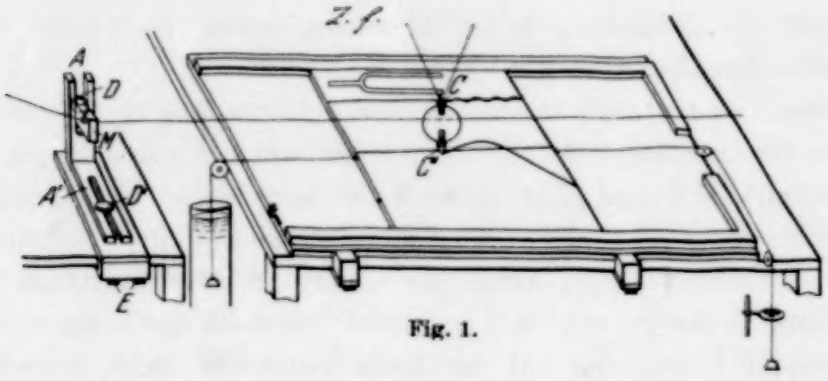


Fig. 1.

zu prüfen und daneben einen Ersatz für die photographische Methode zu finden, von dem zu hoffen ist, daß er billiger arbeitet. Diese Arbeit stellt das erste Glied in einer Reihe kommender Veröffentlichungen dar.

Versuchsanordnung. Die Saite wird vermittelst der Schrauben D und D' des Steges so einjustiert, daß sie den Hammér in seiner mittleren Ruhelage gerade berührt und daß sich Saite und Hammerschwerpunkt in derselben horizontalen Ebene befinden. Ist dies letztere nicht der Fall, so schlingert der Hammer auf seinem Rückwege gleich nach dem Anschlag an die Saite. Auch muß man darauf achten, die Saite der Bewegung des hölzernen Schlittens parallel zu machen, der die berußte Glasplatte trägt. Die Bewegung des Schlittens wird durch Gravitationswirkung auf die an den beiden Enden des Schlittens befestigten verschiedenen Gewichte

* K. C. Kar u. M. Ghosh, Phil. Mag. **9**, Teil I und II, S. 306, 1930; ZS. f. Phys. **61**, 525, 1930; Phil. Mag., im Druck.

hervorgerufen. Um die Bewegung einigermaßen gleichförmig zu gestalten, läßt man das kleinere Gewicht sich durch eine viskose Flüssigkeit bewegen, während einige der schwereren Gewichte auf der anderen Seite wie bei der Atwoodschen Fallmaschine unterwegs abgenommen werden. Die Zeit wird durch Wellen gemessen, die eine elektrisch erregte Stimmgabel bekannter Frequenz auf das berußte Glas zeichnet.

Zunächst wird die Glasplatte vorbeigeführt, während Hammer und Gabel in Ruhe sind; sie hinterlassen zwei parallele Gerade auf dem berußten Glas. Dann wird der Hammer, d. h. das Pendel, das durch eine mechanische Vorrichtung gefaßt wird, beiseite gezogen und dieselbe Platte in die ursprüngliche Lage gebracht. Der Hammer wird dann durch Loslassen des mechanischen Halters freigelassen, während die elektrische Gabel schwingt. Fast gleichzeitig wird die Platte losgelassen. Bei ihrer Bewegung zeichnet die am Hammer befestigte Feder auf das Glas eine Kurve, die die ursprüngliche Linie in zwei Punkten schneidet. Der Abstand dieser beiden Punkte gibt die Berührungsdauer, gemessen durch die gerade darüber von der schwingenden Gabel gezogene Wellenlinie.

Der Steg. Er besteht aus einer ungefähr 15 cm langen, 2,5 cm breiten und 0,6 cm dicken Eisenplatte, die in ihrer Mitte in L-Form gebogen ist und Längseinschnitte $A\,A$ und $A'\,A'$ (etwa 3 mm weit) in den beiden Schenkeln hat. Im Einschnitt $A'\,A'$ läuft eine Schraube, die auf einer Holzunterlage steht; diese wiederum kann durch ein anderes Schraubensystem fest an der Tischkante befestigt werden. Auf diese Weise ist das L-Eisen in einer horizontalen Richtung, die auf der Saite senkrecht steht, verschiebbar und kann in jeder Lage festgeschraubtwerden. In den anderen Einschnitt $A\,A$ paßt ein kleines Stahlplättchen, das ein innen scharfkantiges kreisförmiges Loch hat. Vom Rande des Plättchens führt ein feiner Einschnitt zu dem Loche, so daß die Saite in das Loch über die scharfe Kante geführt werden kann, die als Steg dient. Das Plättchen als Ganzes läßt sich entlang $A\,A$ auf- und abwärts bewegen und kann mit der Schraube D an jeder Stelle befestigt werden.

Hammer. Der Hammer besteht aus einer Kugel, die in derselben Vertikalen zwei Schrauben C und C' trägt. Beide Schrauben haben — ebenfalls in derselben Vertikalen — eine feine Bohrung. Durch die Bohrung der oberen Schraube C läuft der Aufhängefaden; der herausragende Teil der unteren Schraube hat eine noch feinere Bohrung, in die eine Federfaser paßt, die dünner als 1 mm sein muß und durch Befeuchten mit Schellack teilweise hart gemacht ist. Die Aufhängung ist bifilar. Die Länge des äquivalenten Pendels wird so groß wie möglich gemacht, damit

der kleine Bogen, längs dessen die Felder sich bewegt, annähernd eine gerade Linie darstellt. Die Höhe des Pendels wird so lange verändert,

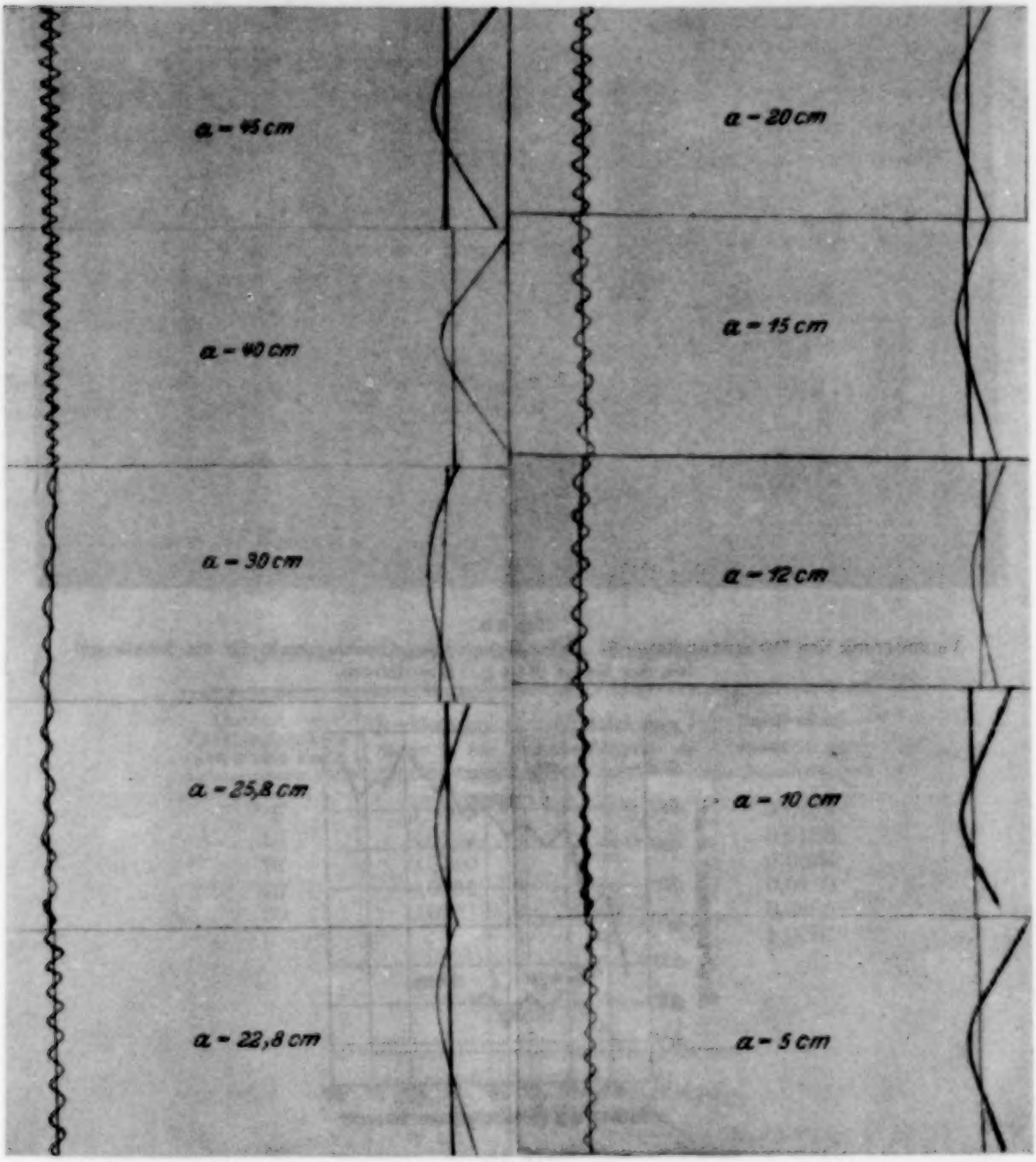


Fig. 2 a.
Veränderung der Berührungsdauer in Abhängigkeit vom Anschlagpunkt für die Stahlkugel von der Masse 21,44 g. $L = 150$ cm.

bis die Feder das berußte Glas gerade berührt. Dies geschieht durch Drehen des Stabes, an dem der Hammer aufgehängt ist.

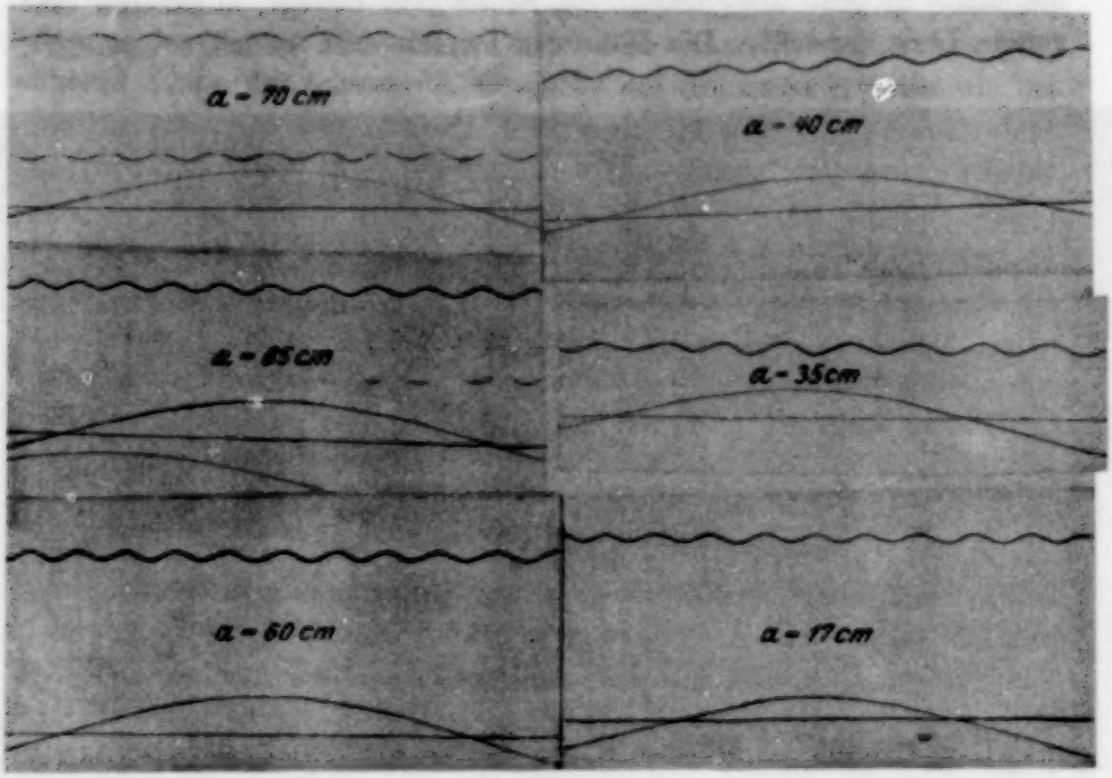


Fig. 2 b.
Veränderung der Berührungsdauer in Abhängigkeit vom Anschlagpunkt für die Stahlkugel von der Masse 214,4 g. $L = 150$ cm.

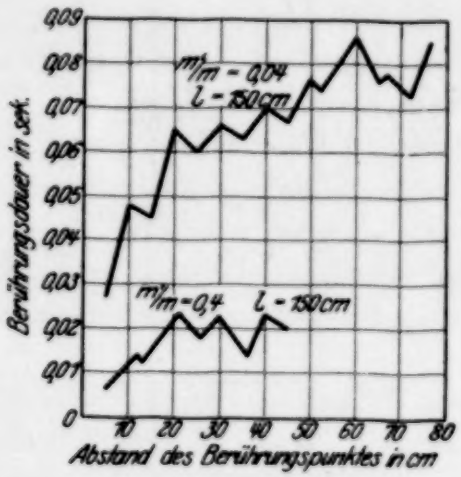


Fig. 2 c.

Ergebnisse. Die Berührungsdauern für verschiedene Anschlagpunkte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt; die entsprechenden Kurven zeigt Fig. 2c. Für die große Kugel wird die Zeit mit einer Stimmgabel der Frequenz 100 gemessen, während für die kleine Kugel die

Frequenz 200 betrug. Wir fügen auch einige Wiedergaben der Originalkurven bei.

Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Abhangigkeit der Berührungsdauer vom Abstand des Berührungspunktes für zwei verschiedene Stahlkugeln. Länge der Platin- Saite 150 cm; lineare Dichte 0,058 g; Spannung $12671{,}24 \cdot G$ dyn; Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle längs der Saite 14490 cm/sec.

Tabelle 1. Gewicht der großen Stahlkugel 214,4 g. Radius 1,925 cm.

Abstand des Anschlagpunktes vom Ende	Berührungsdauer in sec	Abstand des Anschlagpunktes von einem Ende	Berührungsdauer in sec
5	0,0270	45	0,0668
7,5	0,0364	50	0,0767
10	0,0480	52	0,0738
15	0,0445	55	0,0790
17	0,0528	60	0,0858
20	0,0650	65	0,0760
25	0,0600	67	0,0775
30	0,0660	70	0,0754
35	0,0630	72,5	0,0730
40	0,0720	75	0,0825

Tabelle 2. Gewicht der kleinen Stahlkugel 21,44 g.

Abstand des Anschlagpunktes von einem Ende	Berührungsdauer in sec	Abstand des Anschlagpunktes	Berührungsdauer in sec
5	0,0062	22,8	0,0218
10	0,0127	25,8	0,0183
12	0,0140	30	0,0234
15	0,0151	36	0,0129
20	0,0221	40	0,0236
		45	0,0201

Tabelle 3.

Anfängliche Hammergeschwindigkeit in cm	Berührungsdauer in sec
108,883	0,052
95,2735	0,052
81,6630	0,0505
68,0525	0,0526
54,4420	0,0522
40,8315	0,050
27,221	0,0475

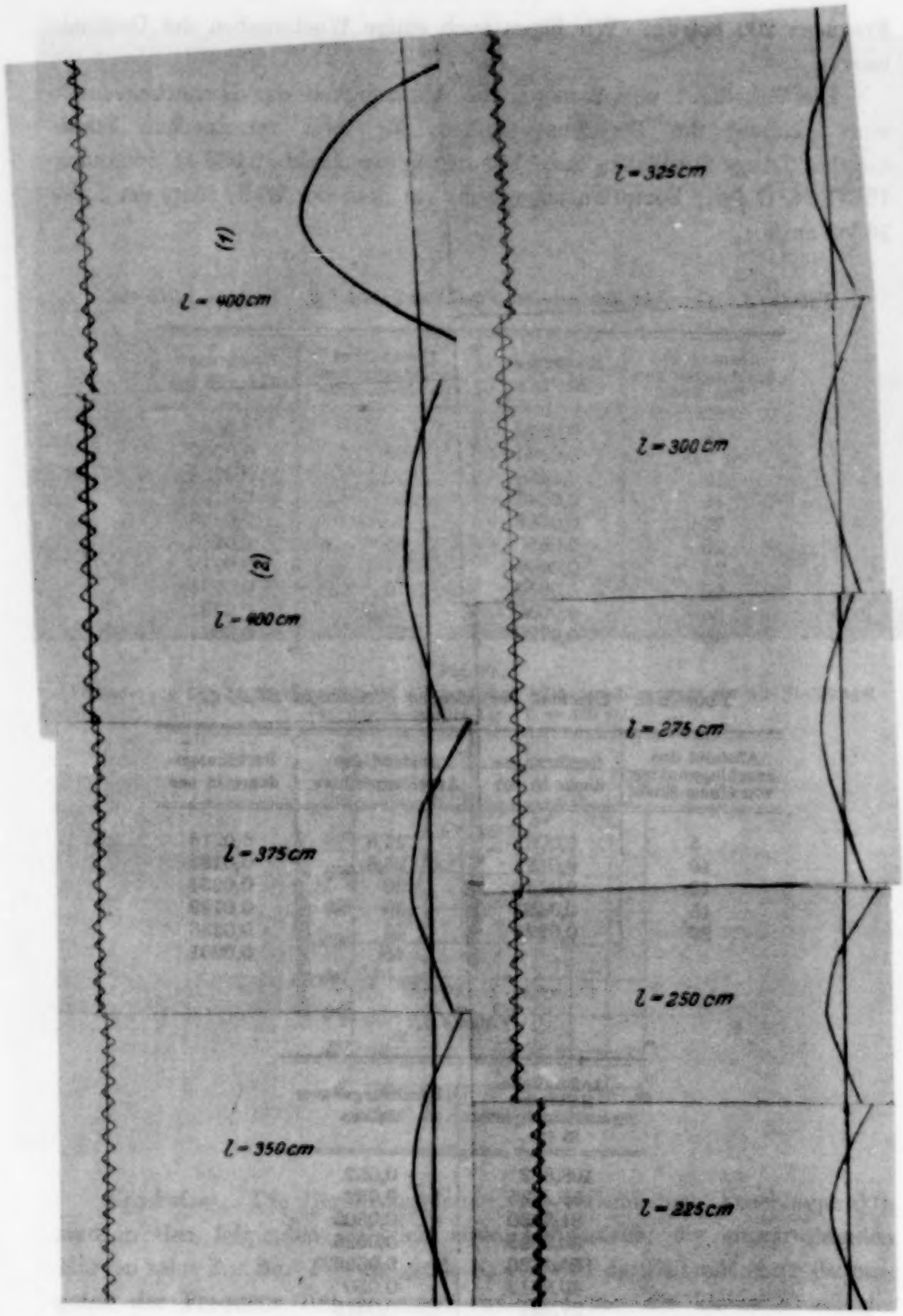


Fig. 3 a. Berührungsdauer im Mittelpunkt bei verschiedenen Saitenlängen für die Kugel mit der Masse 21,44 g.
(1) und (2) sind für zwei verschiedene Hammergeschwindigkeiten.

Wir gehen jetzt zur Untersuchung des Einflusses der Hammergeschwindigkeit auf die Berührungsdauer über, wenn die Saite in ihrer Mitte angeschlagen wird. Die Länge der Saite wird gleich 400 cm gemacht. Die Kugel hat die Masse 21,44 g. Es zeigt sich, daß die Berührungsdauer bei einer großen Zahl verschiedener Geschwindigkeiten ziemlich konstant bleibt, wie die Tabelle 3 zeigt.

In Tabelle 4 und 5 bringen wir die Ergebnisse unserer Untersuchung der Veränderung von Φ/Θ mit m'/m, wo Φ die Berührungsdauer in der Mitte ist, Θ die Periode der Eigenschwingung der Saite, m' die Gesamtmasse der Saite und m die des Hammers. Die Veränderung von m'/m wird durch Änderung der Saitenlänge bewirkt und die entsprechende Berührungsdauer ist in ihrem Mittelpunkt beobachtet.

Tabelle 4. Masse der Kugel 21,44 g.

Länge der Saite cm	Berührungsdauer sec	$\frac{\Phi}{\Theta}$	$\frac{m'}{m}$	Länge der Saite cm	Berührungsdauer sec	$\frac{\Phi}{\Theta}$	$\frac{m'}{m}$
400	0,0475	0,8593	1,0800	175	0,0857	1,0349	0,4725
375	0,047	0,9164	1,0215	150	0,0288	1,1323	0,4050
350	0,0474	0,9810	0,9450	125	0,03307	1,1979	0,3375
325	0,0385	0,8803	0,8775	100	0,0398	1,4317	0,2700
300	0,0366	0,8851	0,8100	80	0,0627	2,2713	0,2160
250	0,03290	0,9534	0,6750	70	0,0605	2,1916	0,1870
225	0,03715	1,2048	0,6075	60	0,0741	2,6844	0,1620
200	0,03	1,0867	0,54				

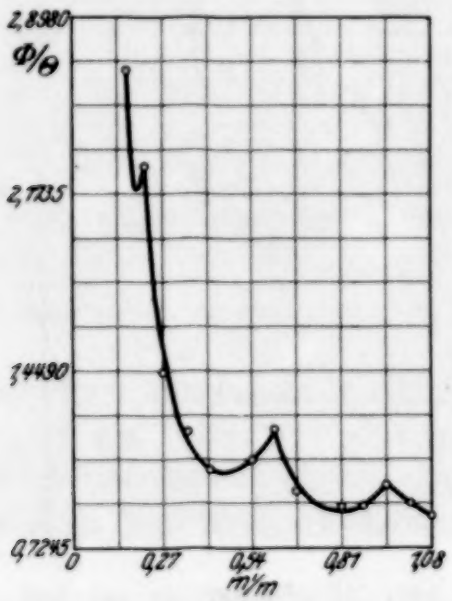


Fig. 3 b.
Änderung von Φ/Θ mit m'/m für die kleine Kugel.

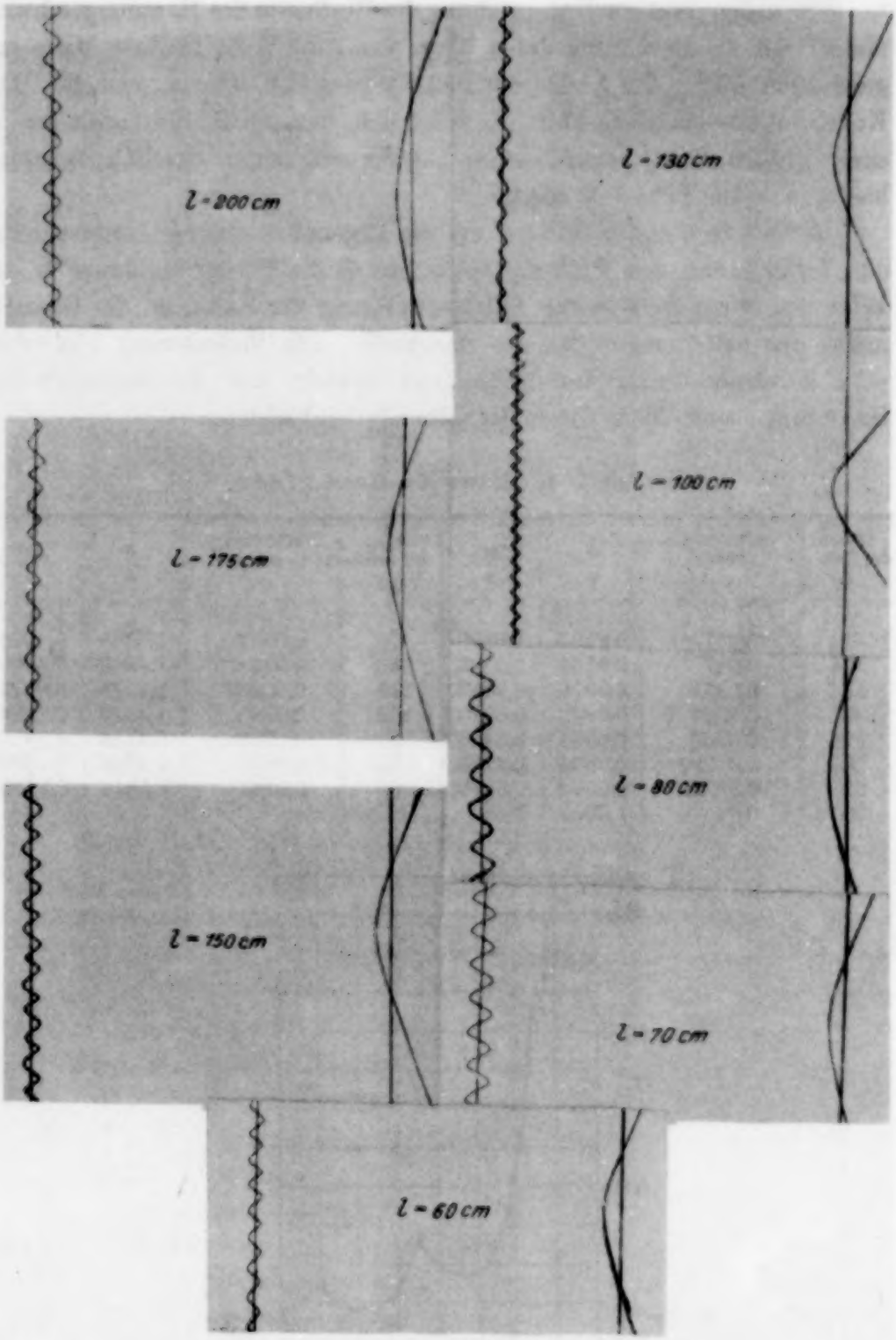


Fig. 4 a.
Berührungsdauer im Mittelpunkt bei verschiedenen Saitenlängen für die große Kugel mit der Masse 214,4 g.

Tabelle 5. Masse der Kugel 214,4 g.

Länge der Saite cm	Berührungsdauer sec	$\frac{\Phi}{\theta}$	$\frac{m'}{m}$	Länge der Saite cm	Berührungsdauer sec	$\frac{\Phi}{\theta}$	$\frac{m'}{m}$
400	0,12438	2,2517	0,1080	225	0,10375	3,3329	0,06075
375	0,1305	2,7132	0,10125	200	0,0971	3,5175	0,0540
350	0,1212	2,4959	0,09450	175	0,0916	3,6370	0,04725
325	0,117	2,6082	0,08775	150	0,0825	3,9847	0,04050
300	0,11425	2,7567	0,0810	125	0,0616	3,55	0,03375
275	0,10912	2,7826	0,07425	100	0,0634	3,5809	0,0270
250	0,10344	2,9958	0,0675				

Diskussion. Es war nicht möglich, alle unsere Ergebnisse theoretisch zu prüfen, da der Hammer die Saite jedesmal erst nach einer Zeit verläßt, die länger als die zweite Eigenschwingung ist. Immerhin stimmt die Kurve,

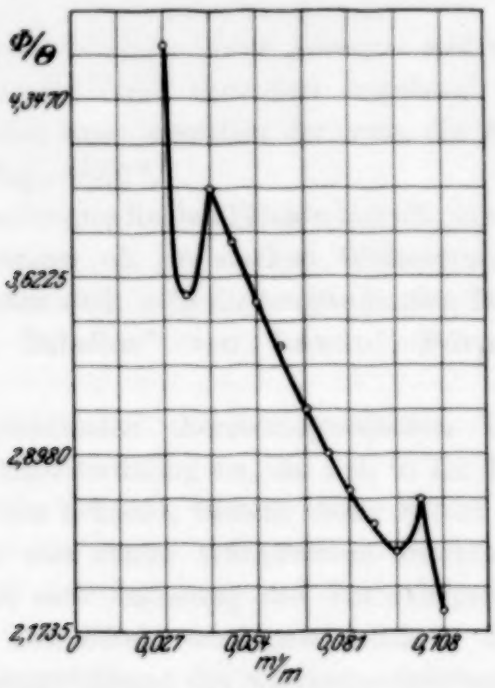


Fig. 4 b.
Änderung von Φ/θ mit m'/m für die große Kugel.

die die Abhängigkeit der Berührungsdauer vom Berührungspunkt gibt, bemerkenswert gut mit von P. Das* früher angegebenen theoretischen Kurven überein. Ferner befinden sich die interessanten Regelmäßigkeiten der Unstetigkeitsstellen in den Kurven der Fig. 3 b und 4 b in allgemeiner

* P. Das, Proc. Ind. Ass. **10**, Teil I, S. 75, 1926. Diese folgen auch aus unserer in den früheren Arbeiten (l. c.) besprochenen Theorie.

Übereinstimmung mit unseren Theorien. Und da diese Art der Veränderung von Φ/Θ von keinem früheren Autor systematisch untersucht worden ist, haben wir diesen Teil der Untersuchung mit besonderer Sorgfalt ausgeführt. Zum Schluß weisen wir darauf hin, daß sich diese Methode nicht anwenden läßt, wenn man leichtere Kugeln als Hammer verwenden will, weil dann die kleine Reibungskraft zwischen Feder und berußtem Glas die Hammer bewegung merklich beeinflußt.

Wir danken Herrn N. Sen für seine Hilfe beim Aufbau der Apparatu

Calcutta, Physical Laboratory, Presidency College, August 1930.

Der longitudinale thermomagnetische Potentialeffekt.

Von **Josef Zahradníček** in Brünn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1930.)

Für den longitudinalen thermomagnetischen Potentialeffekt wird eine neue Meßanordnung angegeben: das zu prüfende Metall wird in der Form eines Drahtes, an den das Galvanometer angeschlossen ist, zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten und durch die zugehörigen Bäder so geführt, daß das ganze Temperaturgefälle im Draht sich im Magnetfeld befindet. Dabei ist der Draht entweder nur einfach oder n-mal im Magnetfeld und durch die Bäder gezogen — Multiplikationsmethode. Einige Messungen für eine Windung und eine „Spule von 16 Windungen" eines Eisendrahtes werden mitgeteilt. Die entstehende Potentialdifferenz wird als Funktion der äußeren Feldstärke H und der Induktion B gemessen.

Von der Gruppe der sogenannten galvano- und thermomagnetischen Effekte sind die transversalen besonders eingehend untersucht worden, von den longitudinalen dann besonders der erste, die Widerstandsänderung von Metallen im Magnetfeld*.

Was die anderen longitudinalen Effekte betrifft, so stehen die Ergebnisse verschiedener Messungen oft im starken Widerspruch miteinander; aus diesem Grunde wurden auch wohl die longitudinalen Effekte in die „Physikalisch-chemischen Tabellen" von Landolt-Börnstein nicht aufgenommen**.

Für den longitudinalen thermomagnetischen Potentialeffekt gebe ich hier eine neue Meßanordnung an, die sich in der Laboratoriumspraxis gut bewährt hat. Wie bekannt, besteht dieser Effekt darin, daß in einem Metallstab, welcher von einem Wärmestrom durchflossen ist, im transversalen Magnetfeld eine Änderung des Potentialgefälles in der Stromrichtung auftritt. Der Effekt wird gewöhnlich in der Weise gemessen, daß zwei in der Längsrichtung des wärmedurchströmten Stabes gelegene Punkte mit dem Galvanometer verbunden werden. Durch das Magnetfeld wird der vielleicht schon bestehende Galvanometerausschlag geändert***. Die Experimentalbedingungen des Effektes sind, daß ein Temperaturgefälle

---

* H. Zahn, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **5**, 166, 1908; Geiger-Scheel, Handbuch der Physik XIII, S. 228. Berlin 1928.

** Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., I. Ergänzungsband, S. 666. Berlin 1927.

*** A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, Wied. Ann. **29**, 348, 1886; **31**, 760, 1887.

im Magnetfeld besteht, und zwar soll sich das ganze Temperaturgefälle im Magnetfeld befinden.

Das Schema unserer Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich: Zwischen den Polen eines starken Elektromagneten von der Feldintensität $H = 5 \cdot 10^3$ bis $15 \cdot 10^3$ Gauß — bei zylinder- oder kegelstumpfförmigen Polschuhen — befindet sich das zu prüfende Metall X in der Form eines Drahtes (z. B. Eisendraht, 25 cm lang, 1,5 mm im Durchmesser), an welchen die Kupferdrähte Cu des Galvanometerkreises angelötet sind. Der Eisendraht X befindet sich in den Bädern $T_1 = 100^0$ C, $T_0 = 10^0$ C, so daß das ganze Temperaturgefälle im Magnetfeld enthalten ist. Außerhalb des

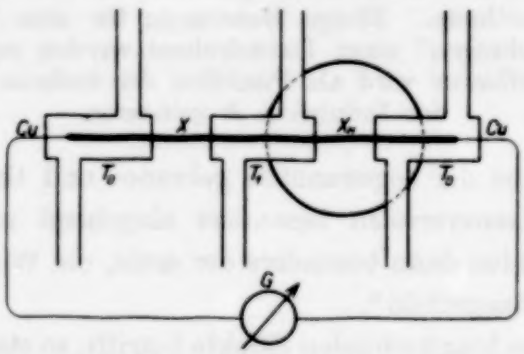


Fig. 1.

Magnetfeldes ist das übrige gleichtemperierte Metall und das andere Temperaturgefälle angeordnet; die beiden Lötstellen werden auf der Temperatur T_0 gehalten. Die Bäder sind aus Messingröhren gebildet, in denen der Draht mittels Kautschukpfropfen befestigt ist. Die drei Röhren werden mittels passender Fieberstücke, die in der Figur fortgelassen sind, in einer Ebene gehalten. Die beiden äußeren Röhren T_0 sind durch gläserne Gabelröhren miteinander verbunden. Durch dieses Röhrensystem strömt das Wasser aus der Wasserleitung, durch das mittlere Rohr der Dampf des siedenden Wassers.

Der ganze Galvanometerkreis stellt ein Thermoelement dar; es ist nämlich:

$$(Cu)_{T_0} — (X_{H=0})_{T_0} — (X_H)_{T_0} — (X_H)_{T_1} — (X_{H=0})_{T_1} — (X_{H=0})_{T_0} — (Cu)_{T_0},$$

d. i. ein Thermoelement mit den Stoffen

$$(X_{H=0}) — (X_H)$$

und mit den Temperaturen T_1, T_0. Die elektromotorische Kraft dieser Kombination ist eine Funktion der Temperatur

$$e = a\,(T_1 - T_0) + b\,(T_1^2 - T_0^2) + \cdots,$$

wo die Koeffizienten a, b, ... Funktionen der Feldstärke H oder besser der Induktion B sind.

In dieser Anordnung ist der Effekt nur mit einem ziemlich empfindlichen Galvanometer bei kleinem inneren Widerstand meßbar, $G \sim 5 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm. Die geeigneten Versuchsobjekte sind Wismut und die ferromagnetischen Stoffe.

Um den Effekt auch bei den Stoffen, deren Permeabilität nicht viel von Eins verschieden ist, messen zu können, wurde eine „Multiplikationsmethode" gewählt. Statt eines einfachen Leiters in der Form eines Drahtes oder Stäbchens wurde eine „Spule" verwendet, so daß sich im Magnetfeld n Leiter mit dem Temperaturgefälle ΔT befanden (Fig. 2). Jede Windung wurde durch beide Bäder T_1, T_0, welche in diesem Falle aus dem Messing-

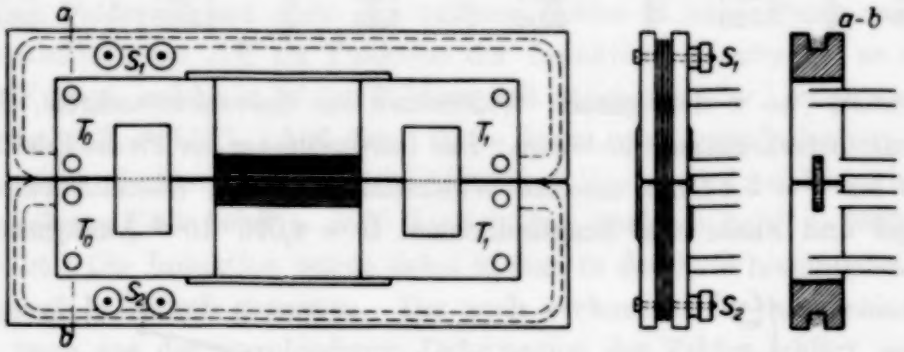


Fig. 2.

blech gebildet wurden, gezogen*. Die Spule bestand aus zwei Teilen, von denen jeder $n/2$ Windungen enthielt, welche so verbunden waren, daß ihre Richtung im Magnetfeld die gleiche war. Die Potentialdifferenz einzelner Windungen und beider Hälften wurde summiert.

Von der ganzen Reihe der Messungen führen wir nur diejenigen an, welche mit einem Eisendraht und mit einer „Spule" von 2×8 Windungen desselben mit Papierisolation versehenen Eisendrahtes — 1 mm — in einem Magnetfeld $H \sim 5 \cdot 10^3$ Gauß ausgeführt wurden; die zylindrischen Polschuhen hatten dabei 8 cm Durchmesser und 1,3 cm Abstand. Die Feldintensität H wurde mit einer Spule ballistisch gemessen.

Die Messungen wurden nach der Formel

$$\Delta E = r G \Delta n$$

* Die Dimensionen eines der vier die Bäder bildenden Stücke sind $6{,}5 \times 5 \times 1\,\text{cm}^3$; zwei und zwei solcher Stücke wurden zusammengelötet, nachdem die Windungen fertig waren.

Tabelle 1.

k	H Gauß	Eine Windung im Felde $r = 15{,}4$ Ohm, $\Delta T = 88{,}9^0$ C		16 Windungen im Felde $r = 32{,}6$ Ohm, $\Delta T = 89{,}5^0$ C	
		Δn cm	$\Delta E \cdot 10^6$ Volt	Δn cm	$\Delta E \cdot 10^6$ Volt
1	283,4	— 0,02	— 0,0129	— 1,63	— 2,18
2	564,1	0,04	0,0259	8,48	11,3
3	876,3	0,89	0,576	14,28	19,1
4	1173	1,20	0,776	17,84	23,8
5	1480	1,84	1,19	19,41	25,9
6	2150	1,26	0,815	16,32	21,8
7	2782	0,46	0,298	9,62	12,9
8	3351	+ 0,58	+ 0,375	+ 0,84	+ 1,12
9	3885	1,46	0,944	7,88	10,5
10	4326	1,57	1,01	10,97	14,7
11	4693	2,04	1,32	12,42	16,6
12	5024	2,04	1,32	13,37	17,9
13	5229	2,06	1,33	13,68	18,3

berechnet, wo r den ganzen Widerstand im Galvanometerkreis, G die Galvanometerkonstante bedeuten. Das Galvanometer der Firma Edelmann hatte bei $r = 5{,}1$ Ohm innerem Widerstand und 1 m Abstand zwischen Spiegel und Skale eine Empfindlichkeit $G = 4{,}096 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm.

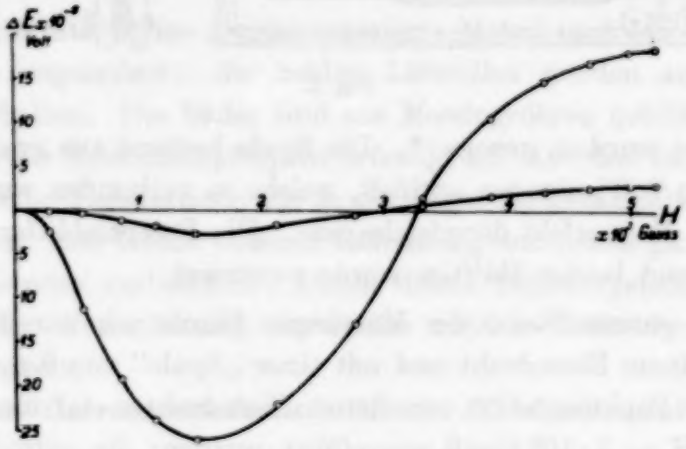


Fig. 3.

Der zweite dieser Versuche eignet sich wohl zur objektiven Demonstration des Effektes in Vorlesungen. Bei der vergrößerten Windungszahl wird auch die Potentialdifferenz vergrößert.

Aus den Messungen und aus dem zugehörigen Diagramm (Fig. 3) geht hervor, daß bei der Multiplikationsmethode die Gleichung

$$\Delta E_n = n \Delta E_1$$

nur angenähert erfüllt ist. In beiden Meßreihen verschwindet auch die Potentialdifferenz nur angenähert bei der gleichen Feldintensität: für eine Windung bei $H = 3050$ Gauß, für 16 Windungen bei $H = 3250$ Gauß — nach Moreau bei 9000 Gauß —. Es wurde durch Messungen gefunden, daß in dem schwächeren Magnetfeld — zwischen den zylindrischen Polschuhen — die Potentialdifferenz $\Delta E = 0$ für Eisen bei 3200 Gauß, für Stahl bei 1900 Gauß erreicht wurde, während in dem stärkeren Felde — zwischen den kegelstumpfförmigen Polschuhen — der Punkt $\Delta E = 0$ bei 8500 Gauß bzw. bei 4000 Gauß auftrat. Die Präparate waren in Drahtform 22 cm lang mit 1,5 mm Durchmesser, die Temperaturdifferenz betrug 86,5° C.

Aus diesen Messungsergebnissen kann geschlossen werden, daß die longitudinale thermomagnetische Potentialdifferenz eine Funktion des inneren Feldes B und nicht des äußeren Feldes H ist. Wenn man die Potentialdifferenz ΔE als Funktion der Induktion B aufträgt, so erhält man Kurven, welche in beiden Feldern weit näher einander kommen als die Kurven $\Delta E = f(H)$. Auf diese Weise kann man reproduzierbare Meßergebnisse erhalten. Die Potentialdifferenz $\Delta E = 0$ wird bei Eisen in dem schwächeren Felde bei $B = 5020$ Gauß, in dem stärkeren bei $B = 5300$ Gauß erreicht. Die Induktion wurde dabei in dem in das Feld hineingebrachten Präparat ballistisch gemessen. Der noch vorkommende Unterschied von 3% kann aus der verschiedenen Deformation des Feldes erklärt werden.

Es ist interessant, zu erwähnen, daß G. Moreau* bei kleinen Feldintensitäten H die Potentialdifferenz ΔE bei Eisen, Stahl und Nickel dem bestehenden Temperaturgefälle gleichgerichtet, bei größeren Feldintensitäten entgegengesetzt gerichtet gefunden hat; bei unseren Messungen war es aber bei Eisen und Stahl umgekehrt. In der Abhandlung Moreaus ist für ΔE ein Minuszeichen gewählt, wenn ΔE mit ΔT gleichgerichtet ist, und zwar in demjenigen Teile des Präparats, der sich im Magnetfeld befindet. Im Einklang mit der in der Thermoelektrizität üblichen Bezeichnung** führe ich in diesem Falle das Pluszeichen ein; dann stimmt der Verlauf unserer Kurven für Eisen und Stahl mit den Moreauschen überein, obzwar in der Annahme ein wesentlicher Unterschied ist.

Die Messungen an Nickel haben bei uns den Umkehrpunkt $\Delta E = 0$ nicht gezeigt; es liegt die Vermutung nahe, daß Moreau ein durch Eisen

---

* Journ. de phys. et le Radium **9**, 497, 1900; **10**, 685, 1901.

** Die Thermokraft, die ein Metall I gegen ein Metall II aufweist, wird als positiv definiert, wenn an der kälteren Verbindungsstelle der Strom von I nach II fließt; Geiger-Scheel, Handbuch der Physik XIII, S. 185. Berlin 1928.

verunreinigtes Nickelpräparat benutzt hat. Bei Nickel, Kobalt und der Heuslerschen Legierung — 12,9% Al, 26,3% Mn, 60,8% Cu —, ähnlich auch bei Wismut, wurde die Potentialdifferenz ΔE dem Temperaturgefälle ΔT gleichgerichtet gefunden.

Der longitudinale thermomagnetische Potentialeffekt wurde nach der Multiplikationsmethode auch bei Kupfer gesucht — 2×150 Windungen emaillierten Kupferdrahtes 0,3 mm, 37,2 Ohm —, aber nicht gefunden, so daß die Vermutung nahe ist, daß der Effekt bei Kupfer, wenn er überhaupt existiert, sicher kleiner ist als $3 \cdot 10^{-9}$ Volt*.

Brünn, Physikalisches Institut der Masaryk-Universität.

---

* Abhandlungen der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität, Nr. 98. Brünn 1928.

(Mitteilung aus dem Einsteinturm,
Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Zur Frage nach den Kernmomenten von Li_6 und Li_7.

Von **Hermann Schüler** in Potsdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1930.)

Es wird auf Grund neuer Experimente diskutiert, welche Kernmomente, $i = \frac{1}{2}$ oder $i = \frac{3}{2}$, für den Li_7-Kern im Hinblick auf die Güttingerschen wellenmechanischen Berechnungen in Frage kommen. In keinem von beiden Fällen ist eine vollständige Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erreicht. Für Li_6 läßt sich bei ausreichender Intensität der Lichtquelle keine Aufspaltung von der Größenordnung der Li_7-Aufspaltungen nachweisen. Falls solche doch existieren, müßten sie mindestens fünfmal kleiner als die von Li_7 sein.

Herr Prof. Pauli übersandte mir die Arbeit von Herrn Güttinger „Über die Hyperfeinstruktur des Li II-Spektrums“* im Manuskript mit der Frage, ob es nicht möglich wäre, experimentell zwischen den Kernmomenten $i = \frac{1}{2}$ und $i = \frac{3}{2}$ für Li_7 auf Grund der nach der Wellenmechanik errechneten Struktur- und Intensitätsbilder des Li II-Tripletts $2\,^3P_{0,1,2}-2\,^3S_1$ ($\lambda = 5485$) zu entscheiden.

Mit Hilfe eines Zeissschen Prismen-Vorzerlegungsapparates nach Försterling und eines Perot-Fabry-Etalons gelang es, unter Anwendung der früher beschriebenen Lichtquelle** bei einer Stromstärke von 0,5 Amp. das Bild der Li II-Linie 5485 bereits nach wenigen Minuten Expositionszeit intensiv zu erhalten; bei einem 6 m-Konkavgitter waren früher etwa 40- bis 50mal so lange Belichtungszeiten erforderlich. Damit sich die verschiedenen Komponenten des komplizierten Strukturbildes nicht störend überlagern, müssen die Etalonabstände sehr klein gewählt werden. Die benutzten Abstände waren 3, 2,5, 1,5, 1 und 0,64 mm.

Bei den vier ersten Abständen wurden Präzisionsstahlkugeln, wie sie in der Kugellagerindustrie Verwendung finden, an Stelle der Zwischenringe mit Erfolg gebraucht. Da kleinere Stahlkugeln als 1 mm nicht zu erhalten waren, wurde der Abstand 0,64 mm durch einen Zwischenring aus Neusilberblech hergestellt. Bei den längsten Belichtungszeiten von $^3/_4$-Stunden wurden noch scharfe Bilder erhalten. Wenn es nach diesen Untersuchungen auch noch nicht möglich ist, eine definitive Entscheidung für $i = \frac{1}{2}$ oder

* Inzwischen erschienen: ZS. f. Phys. **64**, 749, 1930.
** H. Schüler, ebenda **35**, 323, 1926.

$i = \frac{3}{2}$ zu treffen, so liegt es nicht so sehr daran, daß die experimentellen Daten nicht sicher genug sind, als daran, daß beide Möglichkeiten auf Widerspruch mit dem Experiment stoßen.

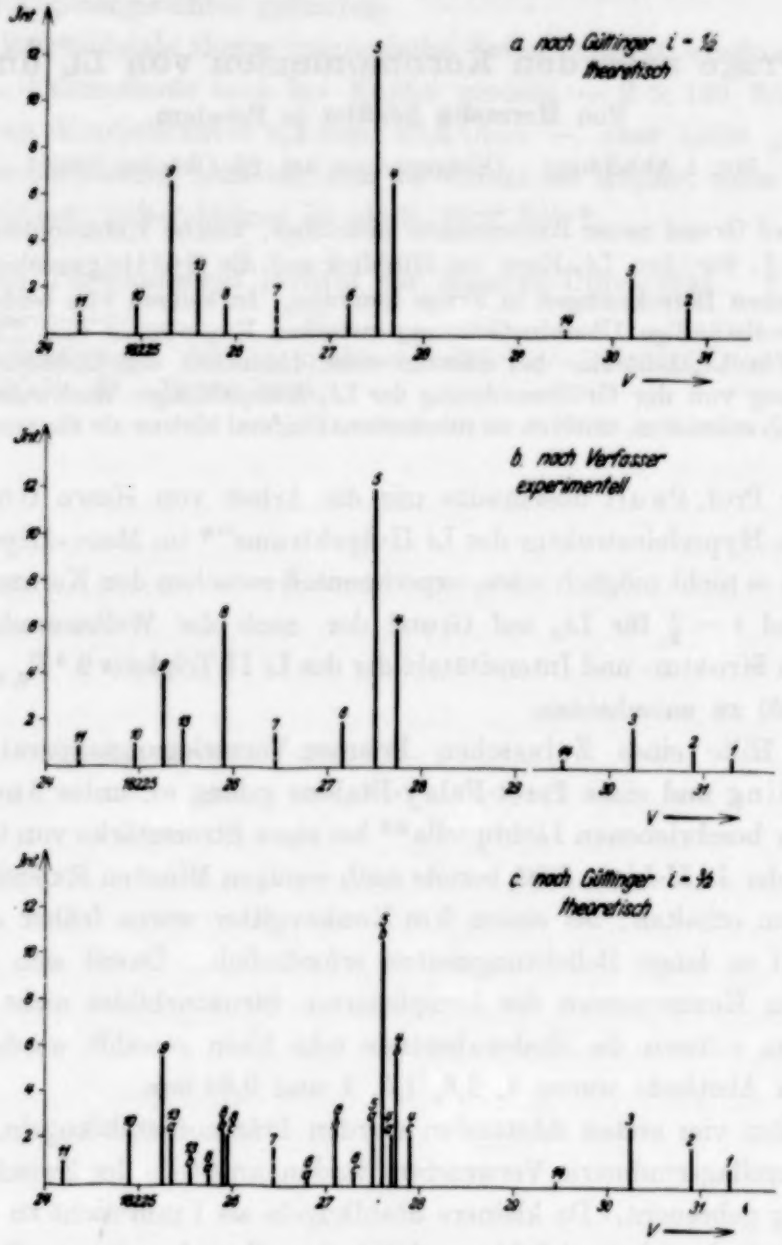


Fig. 1.

In Fig. 1a und 1c sind nach Güttinger* die theoretischen Bilder für $i = \frac{1}{2}$ und $i = \frac{3}{2}$ wiedergegeben. Fig. 1b zeigt mit geschätzten Intensitäten das zuletzt erhaltene experimentelle Bild.

* Herr Güttinger war so liebenswürdig, mir das für $i = \frac{1}{2}$ errechnete Strukturbild zu übersenden, das hier in Fig. 1a dargestellt ist.

In Erweiterung der früher gemachten Angaben* hat sich durch Anwendung größerer Dispersionen folgendes ergeben:

1. Neue Komponenten sind nicht aufgetreten.

2. Die früher bereits als Gittergeist angesprochene und daher im Strukturbild nicht verwendete Komponente (12) ist jetzt tatsächlich nicht beobachtet worden.

3. Der Abstand (5) bis (6) beträgt bei vollständiger Trennung der Linien statt $\Delta \nu = 0{,}31\ \mathrm{cm}^{-1}$ früher, nach den letzten Messungen $\Delta \nu = 0{,}37$. Der Abstand (5) bis (4) früher $\Delta \nu = 0{,}20$ scheint ebenfalls etwas größer zu sein, eine genauere Angabe ist nicht möglich, weil bei allen verwendeten Etalonabständen entweder (5) oder (4) durch andere Komponenten gestört sind.

4. Ein Vergleich der Komponenten (7), (3), (6), die bei dem Etalonabstand von 1,5 mm nebeneinanderliegen, zeigt, daß (6) einige Prozent stärker, (7) etwas schwächer als (3) ist.

5. Komponente (8) ist schätzungsweise 30% stärker als (9).

6. Die Isotope (11) ist etwa von der gleichen Intensität wie (10).

7. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten (3) und (2) ist mit Hilfe eines Hartmannschen Photometers** unter Anwendung von Intensitätsmarken genauer bestimmt worden. Eine Meßreihe ergab als Mittelwert $\frac{J_{(3)}}{J_{(2)}} = 1{,}91$, eine zweite Meßreihe 1,98. Diese Werte sind als Minimalwerte zu betrachten, sie können nur noch eine Erhöhung erfahren, wenn man den schwachen kontinuierlichen Grund, der immer in der ganzen Liniengruppe 5485 vorhanden ist, bei der photometrischen Auswertung anders in Rechnung setzt, als es bei den obigen Messungsreihen geschehen ist.

8. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten (2) und (1) ist variabel. Die Intensitätsschwankungen, die in dieser Anordnung beobachtet wurden, betragen etwa 30%, eine frühere Aufnahme, die mit einem Konkavgitter in der Paschen-Rungeschen Aufstellung gemacht ist, bei der eine stigmatische Abbildung der Lichtquelle erreicht wird, läßt erkennen, daß noch größere Intensitätsschwankungen auftreten können. Komponente (1) hat immer in der Nähe der Kathode ihren größten Wert. Es liegt nahe, wie es früher*** geschehen ist, das elektrische Feld für diese Erscheinung verantwortlich zu machen. Ob es wirklich das elektrische Feld ist oder

* H. Schüler, ZS. f. Phys. **42**, 487, 1927.

** Herr Prof. Grotrian stellte in liebenswürdiger Weise das Instrument zur Verfügung und war mir bei den Ausmessungen behilflich, wofür ihm auch hier gedankt sei.

*** H. Schüler, l. c.

eine andere Eigenschaft der Kathodennähe in der Glimmentladung, läßt sich nicht beweisen. L. P. Granath* hat an einem großen Konkavgitter in zweiter Ordnung (1,3 Å pro Millimeter) keine Intensitätsänderungen beobachtet und hält die Intensitätsänderung nicht für reell**. Bei früheren Aufnahmen mit dem Grotrianschen Konkavgitter hier in Potsdam hat der Verfasser auch keine Intensitätsänderung beobachtet. Die nicht stigmatische Abbildung der üblichen Konkavgitteraufstellung scheint die Ursache dafür zu sein, zumal die Intensität der 5485 in der Nähe der Kathoden sehr stark abnimmt.

Auf Grund der obigen Angaben nun zwischen $i = \frac{1}{2}$ und $i = \frac{3}{2}$ zu entscheiden, ist nicht möglich, weil in beiden Fällen Widersprüche vorhanden sind, die sich nicht ohne weiteres beseitigen lassen.

$\underline{i = \frac{1}{2}}$: abgesehen von der Komponente (1), die wegen ihrer variablen Intensität früher*** zur Deutung der Strukturbilder nicht herangezogen worden ist, stimmt die gefundene Komponentenzahl mit der theoretischen überein. Dagegen stimmen die theoretischen und experimentellen Intensitäten besonders bei $^3P_1 - {}^3S_1$ [(10), (9), (13), (8)] nicht überein. Bei $^3P_2 - {}^3S_1$ [(6), (5), (4)] ist es etwas günstiger und bei $^3P_0 - {}^3S_1$ [(3), (2)], wo das, Verhältnis 2 : 1 erwartet wird, ergibt die Messung (siehe oben unter 7.) einen sehr nahe daranliegenden Wert. Diese Tatsache ist besonders wichtig, weil wohl Intensitätsanomalien infolge der Anregungsbedingungen bei den Übergängen $^3P_{2,1} - {}^3S_1$ denkbar sind, denn die Anfangszustände sind mehrfach; während bei $^3P_0 - {}^3S_1$ der theoretische Wert mit dem experimentellen in Einklang stehen sollte, da das Anfangsniveau $^3P_0$ nicht aufgespalten ist. Eine Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten unter den gegebenen Versuchsbedingungen kann wohl nicht angenommen werden. Die höchste Feldstärke im Dunkelraum beträgt etwa 3000 bis 4000 Volt pro Zentimeter, im negativen Glimmlicht selbst nur einige Volt pro Zentimeter.

$\underline{i = \frac{3}{2}}$: Wie bereits Güttinger**** betont, stimmt das errechnete Strukturbild mit dem experimentellen in sehr wesentlichen Punkten überein. Der Wert $i = \frac{3}{2}$ ist auf jeden Fall ernsthaft in Betracht zu ziehen. Um so wichtiger erscheint es, diejenigen Punkte herauszustellen, die noch einer Klärung bedürfen.

---

* L. P. Granath, Phys. Rev. **36**, 1018, 1930.

** Die angebliche Diskrepanz in den früheren Angaben des Verfassers zwischen den λ- und ν-Werten der Komponenten (1), (2) und (3), die Herr Granath feststellt, ist nicht vorhanden. Er hat scheinbar bei der Komponente (3) $\lambda = 5483{,}864$ die Tausendstel nicht berücksichtigt.

*** H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929.

**** Güttinger, l. c.

Unter Berücksichtigung der oben unter 1. bis 8. gemachten Angaben ergibt sich unter der Annahme, daß der wirkliche Wert $i = \frac{3}{2}$ ist, folgendes Bild:

Zu 3. Der Abstand (5) bis (6) $\Delta\nu = 0{,}37\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist nach Theorie $\Delta\nu = 0{,}53\,\mathrm{cm}^{-1}$, eine etwas starke Abweichung.

Zu 4. Stimmt mit Theorie überein.

Zu 5. Experiment: (8) etwa 30% stärker als (9); Theorie: $[8(a+b+c)]$ Intensität 5,06, (9) Intensität 5,6, direkter Widerspruch.

Zu 6. Unter Berücksichtigung, daß das Isotopenverhältnis $Li_6 : Li_7 = 1 : 16$ ist, sollte nach Theorie (10) Intensität 2,4, (11) Intensität 1,00 haben. Das Experiment zeigt beide Komponenten sehr nahe von gleicher Intensität.

Zu 7. Die Tatsache, daß wirklich eine dritte Linie bei $^3P_0 - {}^3S_1$ zu beobachten ist, bedeutet eine starke Stütze für $i = \frac{3}{2}$. Nur bleibt die Änderung des Intensitätsverhältnisses zwischen den Komponenten (2) und (1) aus Gründen, wie sie bei der Diskussion für $i = \frac{1}{2}$ oben erörtert wurden, noch zu klären.

Zu 8. Intensitätsverhältnis (3) : (2) nach Theorie 1,5, nach Experiment 1,91 und 1,98. Gerade hier sollten, wie bereits oben diskutiert, Theorie und Experiment am besten übereinstimmen. Wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß $i = \frac{3}{2}$ wirklich der richtige Wert ist, dann muß man vor allen Dingen eine Erklärung für die Befunde am Triplett $^3P_0 - {}^3S_1$ [(3), (2), (1)] finden. Unter der Voraussetzung, daß die äußeren Anregungsbedingungen in der Lichtquelle die beobachteten Intensitätsanomalien hervorbringen, liegt die Vermutung nahe, daß der $^3P_0$-Term in Wirklichkeit auf Grund eines weiteren Kernmomentes doch noch aufgespalten ist. Nur wären die Aufspaltungen experimentell nicht beobachtbar, sondern äußerten sich eben nur in scheinbaren Intensitätsanomalien.

Li_6. Die bisherigen Angaben des Verfassers, daß Li_6 keine Aufspaltungen zeigt, waren immer noch eingeschränkt durch eine nicht ganz ausreichende Lichtintensität der Versuchsanordnung. Die jetzige sehr lichtstarke Versuchsanordnung ergibt die einwandfreie Tatsache, daß keine beobachtbare Aufspaltung vorhanden ist; falls trotzdem eine Aufspaltung existiert, sollte sie kleiner als ein Fünftel der Aufspaltung von Li_7 sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Überlassung eines Zeissschen Prismenspektrographen als Vorzerlegungsapparat bestens gedankt.

Über die elektrische Leitfähigkeit von amorphem Quarz.

Von **Walter Gnann** in Stuttgart.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1930.)

Es wird im Anschluß an die vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von E. Leiste über die elektrische Oberflächenleitfähigkeit von *Preßbernstein* die Leitfähigkeit von *amorphem Quarz* untersucht. An Quarzzylindern von 1,2 cm Länge und 1 cm Durchmesser wurde die Abhängigkeit des Stromes von Luftfeuchtigkeit, Spannung und Zeit nach Anlegen der Gleichspannung gemessen. — 1. Unmittelbar nach Anlegen der Spannung ist der Strom relativ groß und klingt im Laufe einiger Stunden auf einen konstanten Wert, den Dauerstromwert, ab. Dem Anlaufstrom entspricht nach Abschalten der Spannung ein auf Null abklingender Rückstrom. — 2. Wie bei Bernstein ist Anlauf-, Dauer- und Rückstrom stark feuchtigkeitsabhängig. Schon bei mittleren Feuchtigkeiten sind die Oberflächenströme beträchtlich stärker als die Volumenströme. — 3. Bis zu 20% relativer Feuchtigkeit isoliert Quarz etwas besser als Bernstein; seine Leiftähigkeit nimmt aber mit wachsender Feuchtigkeit rascher zu als die von Bernstein. Der Volumenwiderstand ist sicher $> 6 \cdot 10^{19}$ Ohm · cm. — 4. Der Dauerstrom erfüllt nahezu das Ohmsche Gesetz. — Bakelit *C* zeigte sich bei vergleichenden Messungen als stark hygroskopisch. — Inhalt: § 1. Einleitung. § 2. Versuchsanordnung. § 3. Beschreibung der auftretenden Ströme. § 4. Fehlerquellen. § 5. Dauerstrom. § 6. Rückstrom. § 7. Messungen an Bakelit *C*.

§ 1. Einleitung. Die elektrische Leitfähigkeit eines Isolators kann aus Volumenleitfähigkeit und Oberflächenleitfähigkeit bestehen. Davon ist die letztere äußeren Einflüssen gegenüber empfindlicher. Sie wird, reine Oberflächen vorausgesetzt, bei den meisten Materialien in sehr großem Maße beeinflußt durch die Feuchtigkeit der umgebenden Luft. Nachdem vor kurzem durch E. Leiste eine Arbeit über die Oberflächenleitfähigkeit von Preßbernstein in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit im Stuttgarter Physikalischen Institut ausgeführt wurde*, beschäftigt sich vorliegende Arbeit im Anschluß an die Leistesche Arbeit mit entsprechenden Messungen an amorphem Quarz. Gegenüber früheren Messungen von H. C. Curtis konnte die Meßgenauigkeit wesentlich gesteigert werden**.

---

* Ernst Leiste, Über die elektrische Oberflächenleitfähigkeit von Preßbernstein, ZS. f. Phys. **62**, 646, 1930, 9/10.

** H. C. Curtis, Bull. Bur. Stand. **11**, 359, 1915. Curtis mißt teils mit dem Quadrantelektrometer, teils mit dem Galvanometer. Der spezifische Volumenwiderstand (Volumenwiderstand eines Würfels von 1 cm Kantenlänge) liegt außerhalb seiner Meßgenauigkeit und wird als „sicherlich größer als $5 \cdot 10^{18}$ Ohm · cm" angegeben. Für die Oberflächenwiderstände bei relativen Feuchtigkeiten unter 80% findet er durchweg kleinere Werte als ich, bei 80% stimmen seine Werte mit den meinigen gut überein. Die Abweichungen bei

§ 2. Versuchsanordnung. An glasklare Quarzstäbe* wurde am einen Ende Spannung angelegt, das andere stand mit dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers in Verbindung. Es wurde die Aufladung des Quadrantelektrometers mit Kompensationsmethode (Harmskondensator) gemessen. Näheres über Schaltung und Meßmethode ist in der Leisteschen Arbeit zu finden**.

Um eine große Oberfläche und Ströme von bequemer Meßbarkeit zu bekommen, wurden 28 Quarzzylinder von 10 mm Durchmesser und

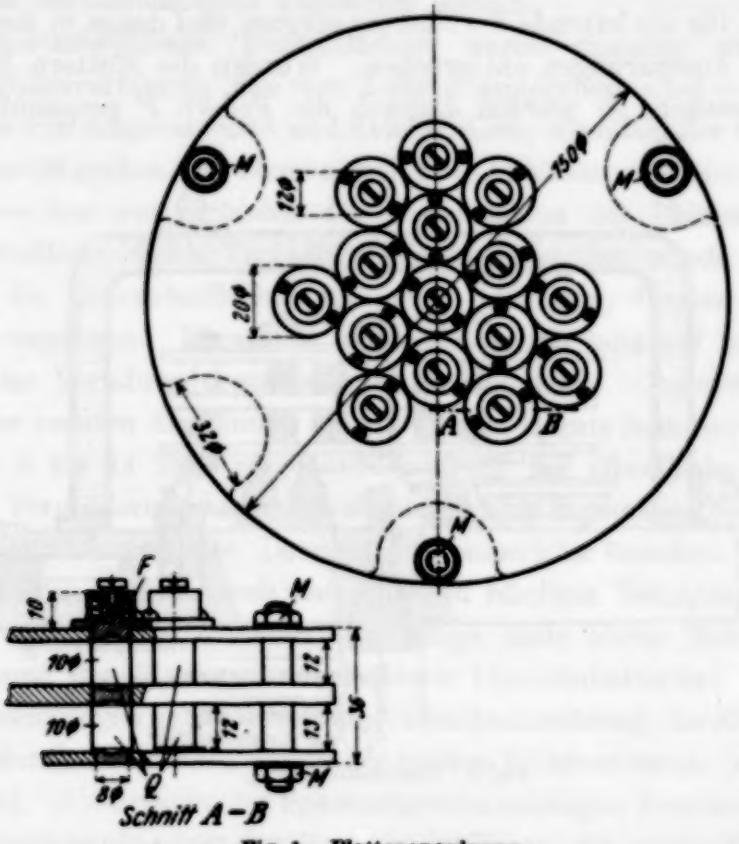


Fig. 1. Plattenanordnung.

12 mm Höhe (Fig. 1) verwendet, an die oben und unten Kegel von je 1,5 mm Höhe angeschliffen waren. Anfangs wurde zum Einspannen dieser Quarzzylinder die „Speichenradanordnung" benutzt, die Leiste zur Messung der Leitfähigkeit von Bernsteinzylindern gleicher Form konstruiert hatte***.

niederen Feuchtigkeiten sind — mindestens zum großen Teil — darauf zurückzuführen, daß Curtis den Ionisationsstrom durch die umgebende Luft nicht mit berücksichtigt.

* Das Material wurde von der Deutschen Quarzschmelze G. m. b. H., Berlin-Staaken, bezogen.

** E. Leiste, a. a. O., S. 647.

*** E. Leiste, a. a. O., Fig. 5, S. 652.

Mit dieser Anordnung wurden Vorversuche gemacht und nur einige wenige Messungen, die im folgenden verwertet sind. Die Mehrzahl der Messungen wurden mit der im folgenden beschriebenen zweiten Anordnung gemacht.

Plattenanordnung (Fig. 1 und 2). Von drei kreisförmigen Messingplatten wurde die obere und die untere mit dem Elektrometer, die mittlere mit der Hochspannung verbunden. 2 mal 14 Quarzzylinder Q von derselben Form, wie oben beschrieben, standen senkrecht zwischen den Platten. Die oberste und unterste Platte wurden durch drei Bolzen zusammengehalten, die zugleich für die leitende Verbindung sorgten und denen in der mittleren Platte drei Aussparungen entsprachen. Wurden die Muttern M auf den Bolzen angezogen, so wurden dadurch die Federn F gespannt, und die

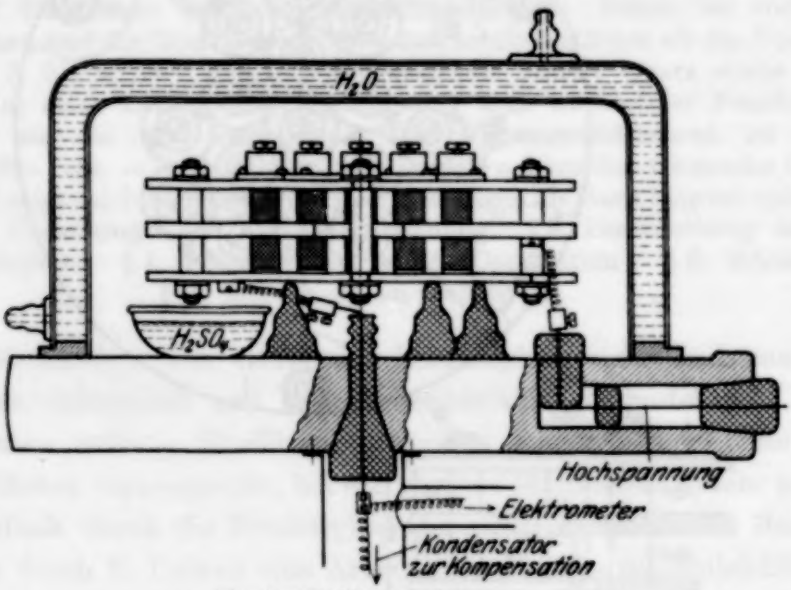


Fig. 2. Plattenanordnung.

Kontaktflächen standen unter Kontaktdruck. Die Anordnung stand auf drei Bernsteinfüßchen auf einer Metallplatte, durch die Elektrometer- und Hochspannungszuführung hindurchgingen. Über die Anordnung war ein doppelwandiges Messinggefäß gestülpt, das zum Luftabschluß und elektrostatischen Schutz diente. Die *Luftfeuchtigkeit* wurde bei beiden Anordnungen durch Schwefelsäure-Wassergemische hergestellt; die Feuchtigkeit 0% war durch Na-Trocknung definiert. Die relative Feuchtigkeit, die sich in der Luft über Schwefelsäure von bestimmter Konzentration einstellt, ist nahezu temperaturunabhängig. Zur Messung der Konzentration stand ein Satz Aräometer zur Verfügung. Bei der Speichenradanordnung wurden Säure bzw. Natrium in einem Becherglas unter der Glasglocke aufgestellt, bei

der zweiten Anordnung in einer flachen, niedrigen Schale mit großer Flüssigkeitsoberfläche.

Die Empfindlichkeit des Quadrantelektrometers, die sich durch Variieren der Hilfsspannung an der Nadel in weitem Bereich ändern ließ, war maximal 25000 mm/Volt bei 2,5 m Skalenabstand. Die Kapazität bei angeschlossener Anordnung betrug 120 cm. Da die Spannung des Elektrometers gegen Erde ungefähr das 10^{-5}- bis 10^{-6}fache der an den Quarzstücken angelegten Hochspannung betrug, dürften die Isolationsverluste als vernachlässigbar angesehen werden.

Die Quarzoberflächen (Mantelflächen) waren glasartig, unbearbeitet. Das Reinigungsverfahren, das von Leiste angegeben wird — Auftragen eines Breies von magnesia usta und Leichtbenzin, Abreiben der Oberflächen mit Baumwolläppchen, Erwärmen auf 80°, Abblasen mit einem „Staubreiniger" — war aus Gründen der Konstruktion der Plattenanordnung nicht anwendbar. Nach Versuchen verschiedener Art wurde dazu übergegangen, die Quarzoberflächen mit einem kräftigen, dünnen Strahl von Benzin abzuspritzen. Daraufhin wurde 3 Stunden lang auf ungefähr 80° erhitzt. Das Verfahren erwies sich als befriedigend. Obgleich das Luftvolumen der zweiten Anordnung sehr klein war, konnte man doch, nachdem der Quarz 8 bis 14 Tage eingebaut war, auf der Oberfläche schon bei schwacher Vergrößerung einen Staubniederschlag bemerken, der sich auch in einer Vergrößerung des Dauerstroms bemerkbar machte. Begegnen ließ sich diesem Fehler durch entsprechend häufiges Reinigen.

Sehr unangenehm machten sich einige Male kleine Schwankungen der Spannung der Hochspannungsbatterie (Anodenbatterien) bemerkbar. Diese Schwankungen gehen durch die Versuchsanordnung, die als Kapazität wirkt, hindurch und wirken wegen der großen Elektrometerempfindlichkeit sehr störend. Als Ursache der Spannungsschwankungen kommen vor allem Temperaturschwankungen der Batterie in Frage, die nach Kräften vermieden wurden.

Temperaturinkonstanz. Es ist wahrscheinlich, daß ein *Änderungsvorgang* der Temperatur großen Einfluß auf die Oberflächenleitung hat, während der Absolutwert der Temperatur selbst in dem Bereich von 15 bis 20° wohl keine sonderliche Bedeutung hat. Insbesondere läßt sich vermuten, daß Störungen auftreten, wenn verschiedene Teile der Apparatur — z. B. Quarzoberflächen und Schwefelsäure-Wassergemisch — verschiedene Temperatur haben. Es war daher wichtig, die Temperatur im Zimmer konstant zu halten. Außerdem wurde die doppelwandige Messingglocke und die hohle Fußplatte mit Wasser gefüllt, um die Wärmekapazität

der Apparatur zu erhöhen und eventuellen Temperaturschwankungen eine vergrößerte Trägheit entgegenzusetzen.

§ 3. Beschreibung der auftretenden Ströme. Der Stromverlauf bei angelegter Spannung ist in Fig. 3, linke Hälfte, schematisch dargestellt in Abhängigkeit der Zeit. Der Strom setzt im ersten Augenblick verhältnismäßig kräftig ein, klingt jedoch rasch ab und nähert sich asymptotisch einem gewissen konstanten Wert, dem Dauerstromwert J_0. Wird nun das Quarzpräparat statt an Spannung an Erde gelegt, so setzt ein ähnlicher Strom ein, wie der Aufladestrom, nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Dieser „Rückstrom" nähert sich asymptotisch dem Wert Null (Fig. 3); unter der Voraussetzung, daß die Spannung hinreichend lange angelegen hat, d. h. wenn der endgültige, konstante Stromwert praktisch erreicht wurde, sind die beiden in Fig. 3 schraffierten Flächenstücke kongruent. Anders ausgedrückt: Zieht man von dem Strom zur Zeit t nach Anlegen der Spannung den Rückstrom ab, der gemessen

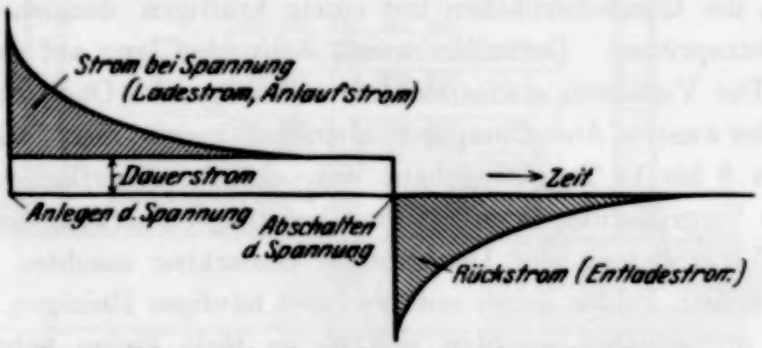


Fig. 3. Schematische Darstellung der auftretenden Ströme.

wird zur selben Zeit t nach Abschalten der Spannung, so erhält man als Differenz den endgültigen Stromwert J_0. Die Abweichungen von obigem Gesetz liegen innerhalb der Meßgenauigkeit, deshalb sind die Verhältnisse bei einer gewissen Spannung und einer gewissen Feuchtigkeit hinreichend beschrieben durch Angabe des *Dauerstromwertes* und der *Rückstromkurve*. Zur Ermittlung des Dauerstroms bestehen zwei Möglichkeiten: Entweder läßt man die Spannung so lange anliegen, bis der Strom zeitlich konstant geworden ist (bei niederen und mittleren relativen Feuchtigkeiten mindestens 10 Stunden), oder man wartet, bis Stromkonstanz wenigstens annähernd erreicht ist (mindestens 5 Stunden), und ermittelt den Dauerstrom durch Differenzbildung aus Auflade- und Rückstrom.

Bei Aufnahme einer Aufladestromkurve wird der feuchtigkeitsunabhängige Ionisationsstrom durch die umgebende Luft mit gemessen. Derselbe wurde gesondert ermittelt und von den durch Differenzbildung

oder genügend langes Warten gefundenen Dauerstromwerten abgezogen. Um zur Messung dieses Luftstroms dieselbe Elektrodenkonfiguration zu haben wie bei Messung des Stromes bei eingespannten Quarzstücken, wurden von den 28 Quarzzylindern nur die beiden mittleren eingespannt und von dem dabei gemessenen Strom der Leitungsstrom durch die beiden Quarzstückchen abgezogen. Da der Ionisationsstrom zeitlich stark schwankt, war eine größere Anzahl von Messungen und nachfolgende Mittelbildung notwendig. Gemessen wurde bei 600, 1200 und 1800 Volt bei Natriumtrocknung, wobei sich zeigte, daß bei 600 Volt Sättigung schon erreicht war. Von dem gemessenen Wert wurde noch eine Korrektur abgezogen für das normalerweise von den 26 übrigen Quarzstückchen verdrängte Luftvolumen. Dasselbe macht 6% des gesamten, für den gemessenen Anteil des Luftstroms in Frage kommenden Luftvolumens aus. Es wurden daher vom gemessenen Luftstrom 6% abgezogen. Nach Abzug der beiden Korrekturen ergibt sich als Luftstrom

$$2{,}17 \cdot 10^{-15} \text{ Amp.}$$

Der wahrscheinliche Fehler berechnet sich aus den Schwankungen zu $0{,}05 \cdot 10^{-15}$ Amp.

§ 4. Fehlerquellen. a) Über den Fehler bei der Messung der Zeit nach Anlegen bzw. Abschalten der Hochspannung ist folgendes zu sagen: Jede der Messungen eines Stromes nahm eine gewisse Zeit in Anspruch (10 bis 200 Sekunden). Als „Zeit nach Anlegen bzw. Abschalten der Spannung" wurde immer der Beginn einer Einzelmessung notiert und berücksichtigt. Der Fehler, der dabei gemacht wurde, spielt nur da eine Rolle, wo die Strom-Zeitkurve noch eine starke Neigung hat, also in den ersten 10 bis 15 Minuten. Der Fehler bewirkt bei allen betreffenden Punkten eine kleine Verrückung nach links. Die eigentlichen Strom-Zeitkurven würden also etwas rechts von den gezeichneten liegen. Da der Fehler systematisch ist und in allen Anlauf- und Rückstromwerten (ebenso auch in den von Leiste für Bernstein angegebenen) steckt, und da es mehr auf Vergleich der Messungen untereinander, als auf Absolutwerte ankommt, da der Fehler endlich bei den Dauerströmen unter allen Umständen herausfällt, wurde er nicht weiter berücksichtigt.

b) Im Innern der Quarzstücke waren stellenweise Luftbläschen und auch feine, kapillarenähnliche, langgestreckte Blasen parallel der Zylinderachse zu sehen. Letztere hatten teilweise eine Länge von einigen Millimetern. Zwei Stücke mit Kapillaren, die von Endfläche zu Endfläche durchgingen, wurden ausgeschieden. Die gewöhnlichen, runden Luft-

bläschen dürften auf die Leitfähigkeit keinen wesentlichen Einfluß haben. Die Kapillaren vergrößern möglicherweise die Volumenleitfähigkeit um einen geringen Betrag.

Die Oberflächenleitfähigkeit mag vielleicht in geringem Maße beeinträchtigt sein dadurch, daß die Kanten, an denen Mantel- und Endflächen zusammenstoßen, leicht ausgesplittert sind.

§ 5. Dauerstrom. a) Spannungsabhängigkeit. Ein Beispiel einer Dauerstrom-Spannungs-Kurve ist in Fig. 4 gegeben. Durchweg sind diese Kurven

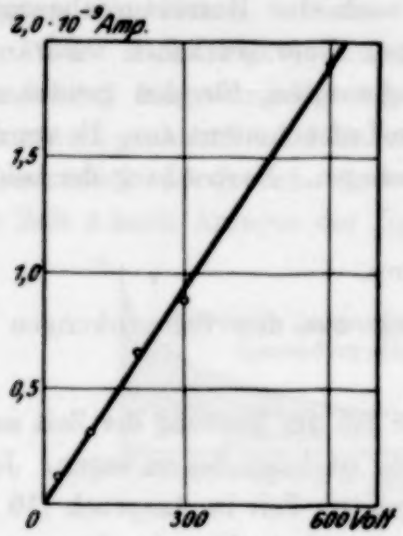


Fig. 4.
Dauerstrom in Abhängigkeit der Spannung bis 80 % relative Feuchtigkeit. 28 Quarzzylinder.

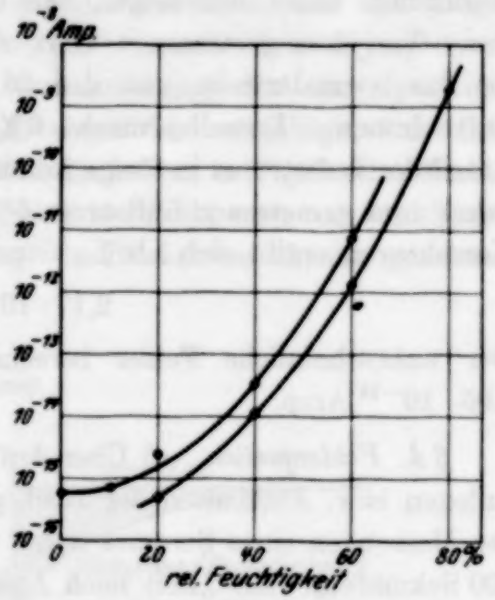


Fig. 5.
Dauerstrom durch 28 Quarzzylinder von 1 cm Durchmesser und 1,2 cm Länge in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit.
Obere Kurve: 1800 Volt Spannung.
Untere Kurve: 600 Volt Spannung.

annähernd geradlinig, meist mit einer Neigung zu (von oben gesehen) konkaver Krümmung*.

b) Feuchtigkeitsabhängigkeit. Die Dauerströme bei 1800 und 600 Volt bei verschiedenen Feuchtigkeiten zeigt Fig. 5. Als Abszissen sind die relativen Feuchtigkeiten, als Ordinaten die Ströme in logarithmischem Maßstabe aufgetragen, und zwar jeweils Volumenstrom + Oberflächenstrom durch alle 28 Quarzstücke bei der betreffenden Feuchtigkeit, also jeweils der gemessene gesamte Dauerstrom nach Abzug des Ionisationsstroms durch die Luft.

* Dasselbe fand Leiste für Bernstein. Siehe z. B. seine Fig. 24, S. 665 und Fig. 27, S. 667. Die Widerstände für 1800 Volt sind hier kleiner als für 300 Volt.

c) Widerstand. Für die Widerstandsdefinition ist in Übereinstimmung mit Leiste der Dauerstrom als maßgebend angenommen. In Fig. 6 ist der Dauerwiderstand R eines Quarzzylinders von 1 cm Durchmesser und 1 cm Länge* in Abhängigkeit der Feuchtigkeit aufgetragen. Die entsprechende Kurve für Bernstein ist in derselben Figur wiedergegeben**. Die Kurve für Bernstein gibt jedoch die Widerstände bei 300 Volt, die

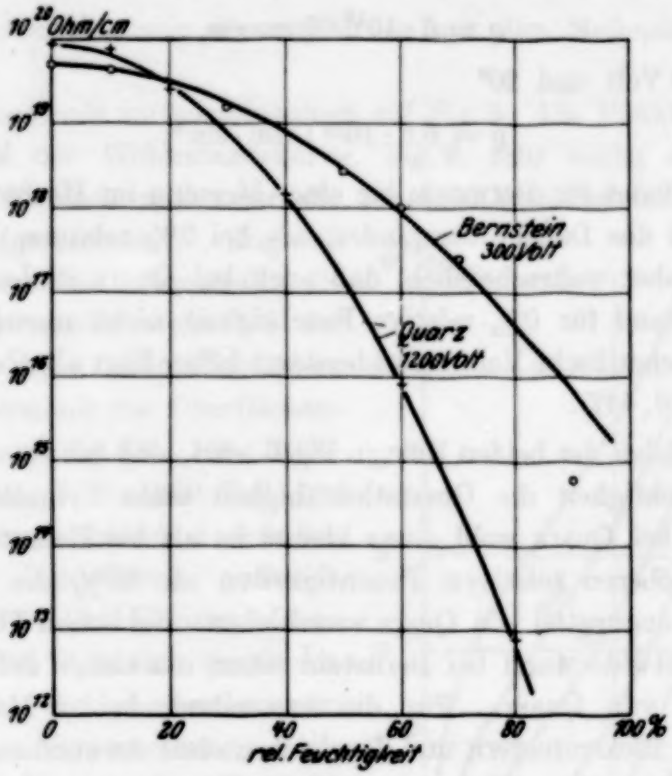


Fig. 6.
Widerstand R des Einheitszylinders bei Dauerbelastung mit Gleichspannung in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit für Quarz und Bernstein.

Quarzkurve die bei 1200 Volt. Die Kurve für Bernstein und 1200 Volt würde ganz wenig tiefer liegen als die gezeichnete.

Für Bernstein und 0% relative Feuchtigkeit läßt sich aus der Figur ein spezifischer Gesamtwiderstand R von $5 \cdot 10^{19}$ Ohm·cm entnehmen. Für Quarz ergibt sich

für 1200 Volt: $R = 8{,}3 \cdot 10^{19}$ Ohm·cm,
„ 1800 „ : $R = 7{,}6 \cdot 10^{19}$ „

* E. Leiste, a. a. O., S. 659. Diese Widerstandsdefinition macht eine Reduktion der gemessenen Werte nur bezüglich der Länge der von mir verwendeten Zylinder notwendig. Bei mittleren und höheren Feuchtigkeiten wird die Volumenleitung durch die Oberflächenleitung „zugedeckt". R gibt dann bis auf einen Faktor 2π den Oberflächenwiderstand.

** E. Leiste, a. a. O., Fig. 27, S. 667.

Der wahrscheinliche Fehler ist bei Quarz ungefähr $1 \cdot 10^{19}$ Ohm·cm. Nimmt man an, daß der Oberflächenwiderstand bei Natriumtrocknung unendlich ist, d. h. interpretiert man den Strom bei Natriumtrocknung als Volumenstrom, so ergibt sich als spezifischer Volumenwiderstand (Volumenwiderstand eines Würfels von 1 cm Kantenlänge bei dauernder Gleichspannungsbeanspruchung) bei 1800 Volt und 21° der Betrag für Quarz:

$$\varrho = 6 \cdot 10^{19} \text{ Ohm} \cdot \text{cm},$$

und bei 1200 Volt und 20°

$$\varrho = 6{,}5 \cdot 10^{19} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^{*}.$$

Leiste findet für Bernstein bei einer Messung im Hochvakuum einen höheren Wert des Dauerwiderstandes, als bei 0% relativer Feuchtigkeit. Es scheint daher wahrscheinlich, daß auch bei Quarz in Luft der Oberflächenwiderstand für 0% relative Feuchtigkeit nicht unendlich wird**, d. h. daß der spezifische Volumenwiderstand höher liegt als oben angegeben (siehe unten, S. 447).

Der Vergleich der beiden Kurven Fig. 6 lehrt, daß bis zu ungefähr 20% relativer Feuchtigkeit die Gesamtleitfähigkeit eines Zylinders von 1 cm Durchmesser bei Quarz wohl etwas kleiner ist als bei Bernstein, daß sich jedoch bei höheren relativen Feuchtigkeiten als 20% die Verhältnisse sehr rasch zu ungunsten von Quarz verschieben. Bei hohen Feuchtigkeiten ist der Gesamtwiderstand bei Bernstein schon um einige Zehnerpotenzen höher als der von Quarz. Für die Anwendung beider Materialien als Isolatoren bei Elektrometern und dergleichen ohne Anwendung besonderer Trockenmittel ist dieser Unterschied beachtlich.

Über die Gestalt der Gesamtwiderstand-Feuchtigkeitskurven (Fig. 6) ist folgendes zu sagen: Die beiden eingezeichneten Kurven sind Parabeln (logarithmischer Widerstandsmaßstab!) von der Form

$$a \cdot f^2 = \log^{10} \frac{R_0}{R},$$

wo R_0 der Gesamtwiderstand bei Natriumtrocknung, f die relative Feuchtigkeit in Prozenten, R der Gesamtwiderstand bei Feuchtigkeit f, a eine empirische Konstante ist. Die Gleichung läßt sich auch auf die Form

$$a \cdot f^2 = \log R_0 - \log R$$

* Leiste findet für Bernstein $6{,}4 \cdot 10^{19}$ Ohm·cm, Neumann (ZS. f. Phys. 45, 717, 1927) $6 \cdot 10^{19}$ Ohm·cm.

** E. Leiste, a. a. O., S. 666.

bringen. Es ergibt sich für die gezeichnete Quarzkurve:

$$\frac{f^2}{900} = 19{,}92 - \log R$$

und für Bernstein

$$\frac{f^2}{2094} = 19{,}70 - \log R.$$

Die Übereinstimmung dieser Kurven mit den Meßpunkten ist verblüffend.

Es sei nochmals zurückgekommen auf Fig. 5. Die Punkte liegen auch hier, wie bei der Widerstandskurve, Fig. 6, sehr schön auf Parabeln. Eine solche Parabel, und zwar die für 1200 Volt, ist in Fig. 7 strichpunktiert aufgezeichnet*. Zugleich ist die Kurvenschar dargestellt, die sich ergeben würde, wenn bei der Anordnung bei gleichbleibendem Volumenwiderstand die Oberflächenwiderstände auf das 10-, 100-, 1000-fache, den 10., 100., 1000. Teil desjenigen Betrages geändert würden, den unsere Anordnung aufweist. (Änderung des Verhältnisses Oberfläche:Volumen läßt sich durch Änderung des Zylinderdurchmessers erreichen.) Voraussetzung beim Zeichnen der Kurvenschar Fig. 7 ist die Annahme, daß für 0% relative Feuchtigkeit der Oberflächenwiderstand unendlich ist. Der Anschaulichkeit wegen sind auch Kurven eingezeichnet, die praktisch längst nicht mehr in Frage kommen. Die Figur zeigt, daß der parabolische Charakter der Gesamtstromkurven bei Zylindern von anderem Verhältnis Oberfläche zu Volumen verloren gehen würde. Die Parabel nimmt offensichtlich in der Kurvenschar eine Ausnahmestellung ein.

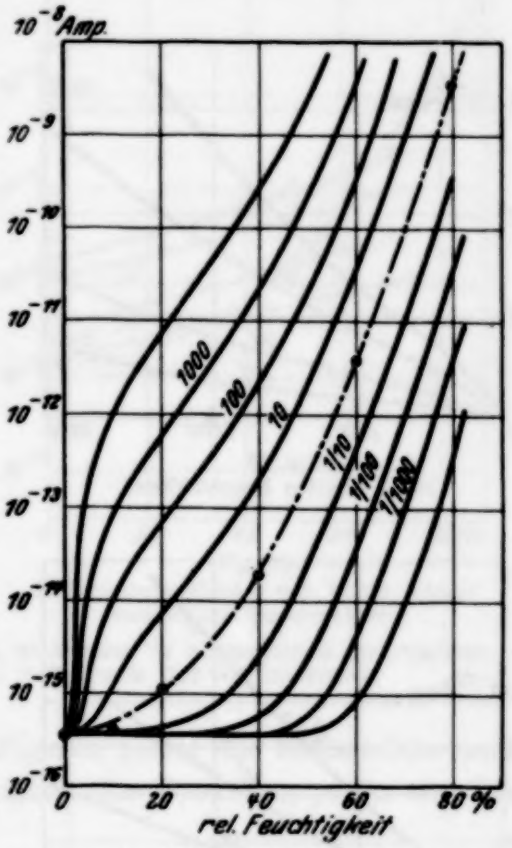


Fig. 7. Siehe Text.

* Der Wert für 80% relativer Feuchtigkeit wurde durch lineare Extrapolation aus dem für 80% und 600 Volt Spannung ermittelt, siehe S. 448.

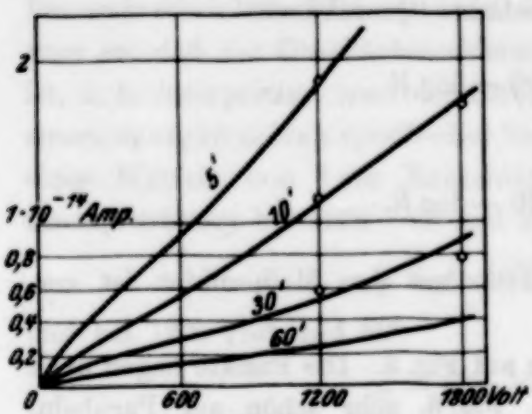


Fig. 8.
0 % relative Feuchtigkeit.

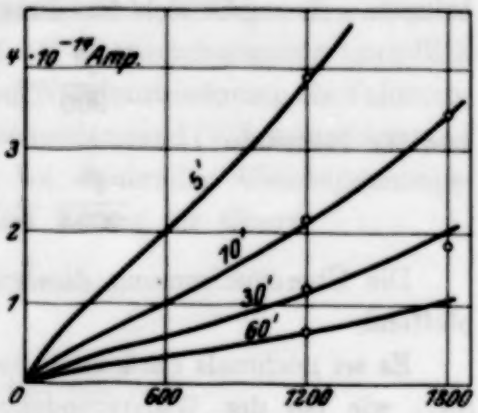


Fig. 9.
10 % relative Feuchtigkeit.

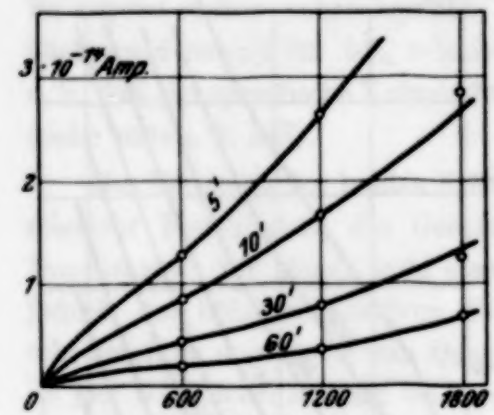


Fig. 10.
20 % relative Feuchtigkeit.

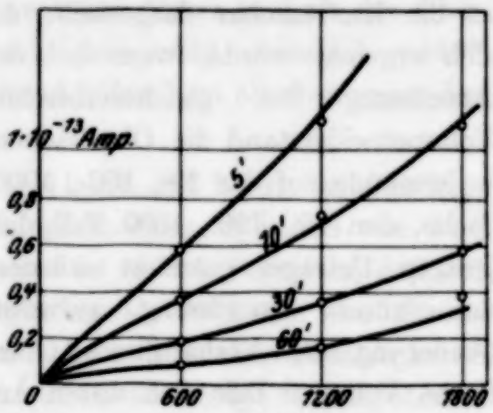


Fig. 11.
40 % relative Feuchtigkeit.

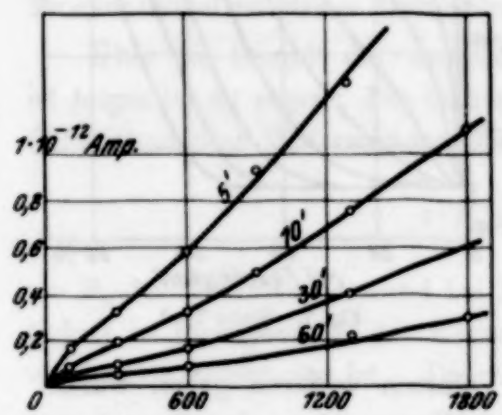


Fig. 12.
60 % relative Feuchtigkeit.

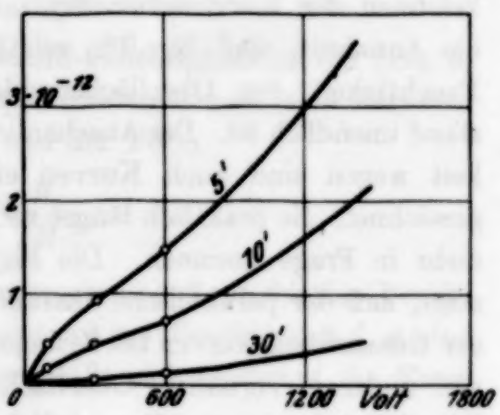


Fig. 13.
80 % relative Feuchtigkeit.

Fig. 8 bis 13.
Rückstrom in Abhängigkeit der Spannung zu den Zeiten 5, 10, 30, 60 Minuten nach Abschalten der Spannung. 28 Quarzzylinder.

Es scheint nun unwahrscheinlich, daß Leiste und ich mit dem verwendeten Verhältnis Oberfläche zu Volumen gerade in das schmale Bereich geraten sind, in dem sich die Meßpunkte mit einer gewissen Genauigkeit auf einer Parabel befinden. Wahrscheinlich würden die Dauerstrom-Feuchtigkeitskurven auch bei Zylindern von anderem Verhältnis Oberfläche: Volumen (z. B. von anderem Durchmesser) parabelähnlich sein, d. h. wahrscheinlich hat die Oberflächenleitfähigkeit bei Na-Trocknung noch sehr beträchtliche Größe.

§ 6. Rückstrom. a) Spannungs- und Feuchtigkeitsabhängigkeit. Eine übersichtliche Darstellung der den Rückstrom betreffenden Meßergebnisse

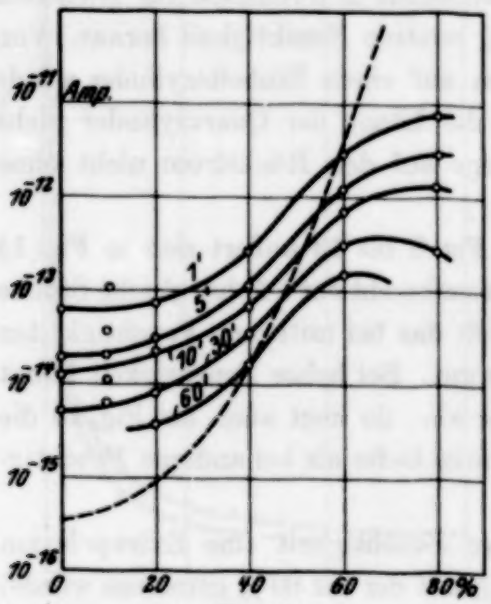


Fig. 14.
28 Quarzzylinder von 12 mm Länge und 10 mm Durchmesser.

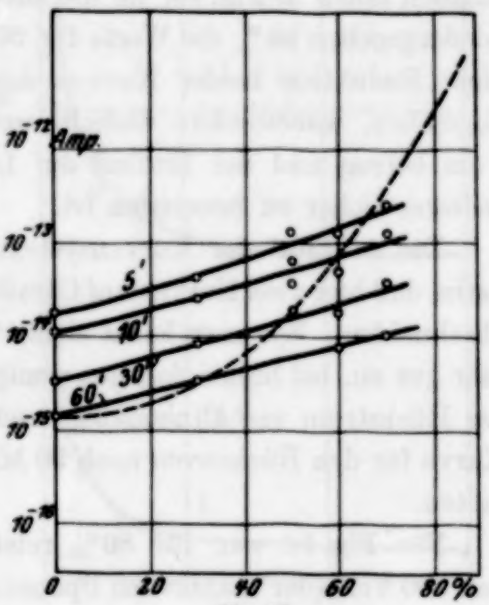


Fig. 15.
36 Bernsteinzylinder von 10 mm Länge und 10 mm Durchmesser.

Fig. 14 und 15. Rückstrom nach 1, 5, 10, 30, 60 Minuten in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit. Gestrichelte Kurven: Dauerstrom 1200 Volt Spannung.

findet sich in Fig. 8 bis 13. Diese Figuren geben die Rückströme nach 5, 10, 30 und 60 Minuten in Abhängigkeit der Spannung je für eine bestimmte *Feuchtigkeit*.

Es soll besonders auf Fig. 12 und 13 (60 und 80% relative Feuchtigkeit) hingewiesen werden, die die Verhältnisse bei niederen Spannungen besser darstellen, als die anderen Kurvenscharen. Die Kurvenscharen sind, abgesehen von Schwankungen innerhalb der Meßgenauigkeit und mit gewissen Abweichungen, auf die nachher zurückgekommen wird, affin zueinander. (Die Strommaßstäbe sind so gewählt, daß sich die Kurvensysteme annähernd zur Deckung bringen lassen.) Außerdem läßt sich

nach den Fig. 8 bis 13 feststellen, daß eine Vergrößerung der *Spannung* eine rein multiplikative (affine) Vergrößerung des Rückstroms zur Folge hat. Zusammenfassend kann man also den weitgehend gültigen Satz aussprechen: Bei Vergrößerung der *Spannung* oder der *Feuchtigkeit* bleibt der Charakter der Rückstrom-Zeitkurven erhalten (affine Vergrößerung).

Die Rückströme nach 1, 5, 10, 30 und 60 Minuten sind in Abhängigkeit der Feuchtigkeit für 1200 Volt in Fig. 14 in logarithmischem Maßstab wiedergegeben. Es ist außerdem die Dauerstromkurve für 1200 Volt gestrichelt eingezeichnet. Die Werte für 10% fallen offensichtlich heraus. Wahrscheinlich liegt das an einer leichten Verschmutzung der Oberfläche. Ähnlich fallen in Fig. 15, wo die entsprechende Kurvenschar für Bernstein wiedergegeben ist*, die Werte für 50% relative Feuchtigkeit heraus. Von einer Reduktion beider Kurvenscharen auf einen Einheitszylinder wurde abgesehen, insbesondere deshalb, weil die Länge der Quarzzylinder nicht 1 cm betrug und der Einfluß der Länge auf den Rückstrom nicht ohne weiteres sicher zu beurteilen ist.

Die Affinität der Kurvensysteme Fig. 8 bis 13 äußert sich in Fig. 14 darin, daß hier zwei Kurven auf Geraden senkrecht zur t-Achse gleiche Stücke abschneiden. Wie man leicht sieht, trifft das bei mittleren Feuchtigkeiten sehr gut zu, bei hohen dagegen weniger gut. Bei hoher Feuchtigkeit klingt der Rückstrom verhältnismäßig rascher ab. So liegt auch bei Fig. 13 die Kurve für den Rückstrom nach 30 Minuten tiefer als bei anderen Feuchtigkeiten.

Für Fig. 14 war für 80% relative Feuchtigkeit eine Extrapolation von 600 Volt (der maximalen Spannung, mit der bei 80% gemessen wurde) auf 1200 Volt notwendig. Sie ist gerechtfertigt durch die Tatsache, daß bezüglich der gemessenen Punkte das Kurvensystem Fig. 14 (1200 Volt) und das entsprechende für 600 Volt mit sehr guter Näherung deckungsgleich sind. Sie sind gegeneinander parallel verschoben in Richtung der Rückstromachse. Es fehlen bei 1800 und 1200 Volt gemessene Werte für 80% relative Feuchtigkeit, bei 600 Volt solche für 0 und 10% relative Feuchtigkeit, da die Ströme zu groß bzw. zu klein für die benutzte Meßmethode wurden.

Der Vergleich beider Kurvensysteme zeigt, daß der Rückstrom bei Bernstein durchweg beträchtlich kleiner ist als bei derselben Zeit und Feuchtigkeit bei Quarz. Es soll außerdem hier die Tatsache kurz erwähnt werden, daß der Rückstrom bei Bernstein rascher abklingt als bei

---

* Werte entnommen bei Leiste, Fig. 15, 17, 19, 21 und 23.

Quarz (siehe z. B. Fig. 18). Erwies sich also Quarz bezüglich des Dauerstroms als wenig besser isolierend als Bernstein bei niederen Feuchtigkeiten, als wesentlich schlechter dagegen bei mittleren und höheren Feuchtigkeiten, so verschieben sich die Verhältnisse noch weiter zu ungunsten von Quarz, wenn man die dielektrischen Nachwirkungen in Betracht zieht.

Wie aus Fig. 14 leicht zu sehen ist, ändert sich das Verhältnis Dauerstrom zu Rückstrom sehr stark mit der Feuchtigkeit. Diese Tatsache läßt sich sehr schön anschaulich machen durch Vergleich von Ladestrom- und Rückstromkurven bei niederer und hoher Feuchtigkeit. Fig. 16 zeigt Auflade-

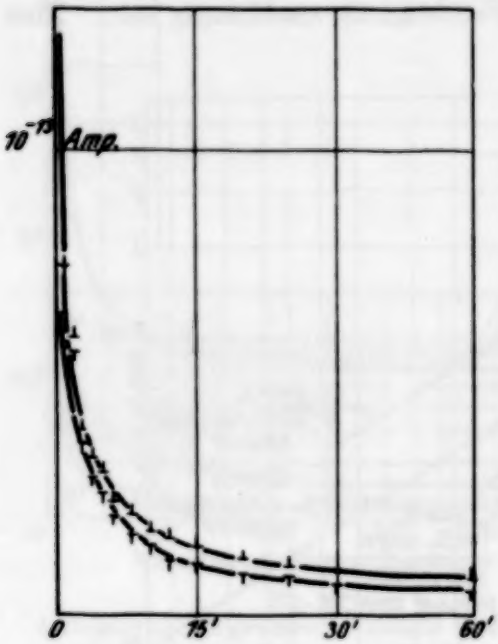


Fig. 16.
10 % relative Feuchtigkeit.

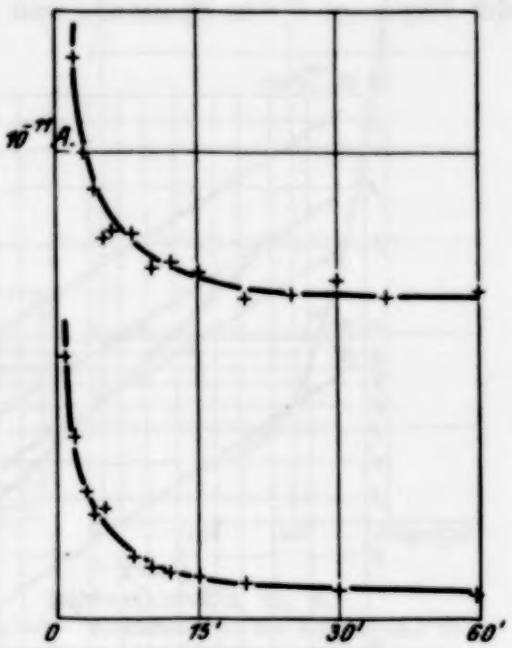


Fig. 17.
60 % relative Feuchtigkeit.

Fig. 16 und 17. Anlauf- und Rückstrom in Abhängigkeit der Zeiten bei 1800 Volt Spannung. 28 Zylinder.

strom und Rückstrom in Abhängigkeit der Zeit für 1800 Volt und 10% relative Feuchtigkeit, Fig. 17 dasselbe für 60%.

b) Analyse der Rückstrom-Zeitkurven. Zeichnet man eine Rückstrom-Zeitkurve in logarithmischem Zeit- und Strommaßstab auf, so ergibt sich in sehr guter Näherung eine Gerade. In Fig. 18 sind beispielsweise einige Geraden aufgezeichnet. Demgemäß würde für Rückstrom und Zeit eine Beziehung von folgender Form bestehen:

$$\log J = a - b \cdot \log t$$

oder

$$J \cdot t^b = c.$$

Hier ist J der Rückstrom zu einer gewissen Zeit t; a, b und c sind Konstanten.

Für Quarz bei 40% relativer Feuchtigkeit und 1800 Volt Spannung ergibt sich:

$$J \cdot t^{0,65} = 3,5 \cdot 10^{-14}.$$

Abweichungen bestehen bei Zeiten kleiner als 2 Minuten, wie zu erwarten, da ja obige Gleichung für $t = 0$ $J = \infty$ geben würde.

Unter der Voraussetzung, daß die Rückstrom-Zeitkurven für alle Feuchtigkeiten und Spannungen streng affin zueinander wären, würde der Exponent b von Spannung und Feuchtigkeit unabhängig sein. Eine

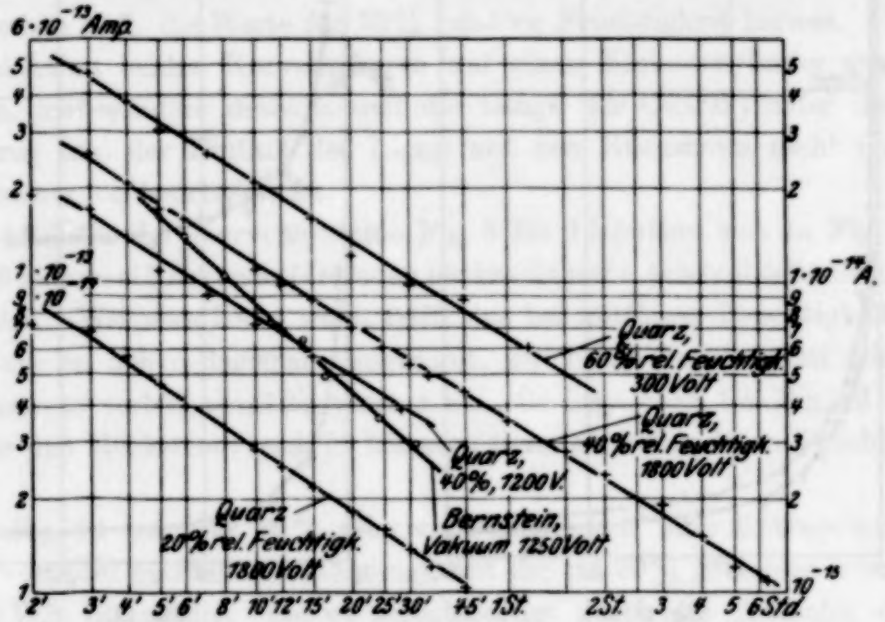


Fig. 18.
Rückstrom-Zeitkurven bei logarithmischem Strom- und Zeitmaßstab. Für die Bernsteinkurve gilt der Maßstab am rechten Rande.

etwaige Spannungsabhängigkeit des Exponenten b liegt außerhalb der Meßgenauigkeit. Seine Feuchtigkeitsabhängigkeit entspricht dem, was oben besprochen wurde: Bei höherer Feuchtigkeit klingt der Rückstrom rascher ab, was einer Erhöhung des Exponenten gleichkommt.

Auch für Bernstein ergeben sich die Rückstrom-Zeitkurven bei logarithmischen Strom- und Zeitmaßstäben als Geraden (Fig. 18)*. Es ergibt sich für 0% relative Feuchtigkeit und 1250 Volt Spannung der Wert

$$b = 0,95.$$

* Die Werte für die Bernsteinkurve sind der Fig. 12 der Leisteschen Arbeit (S. 661) entnommen.

Das raschere Abklingen des Rückstroms bei Bernstein wird durch Fig. 18 sehr schön verdeutlicht.

§ 7. Messungen an Bakelit C. Mit der Leisteschen Plattenanordnung* für Bernstein wurden gemeinsam mit Leiste zwei Sorten von Bakelit C** untersucht, eine trübe und eine bernsteingelbe. Letztere wurde eingehender

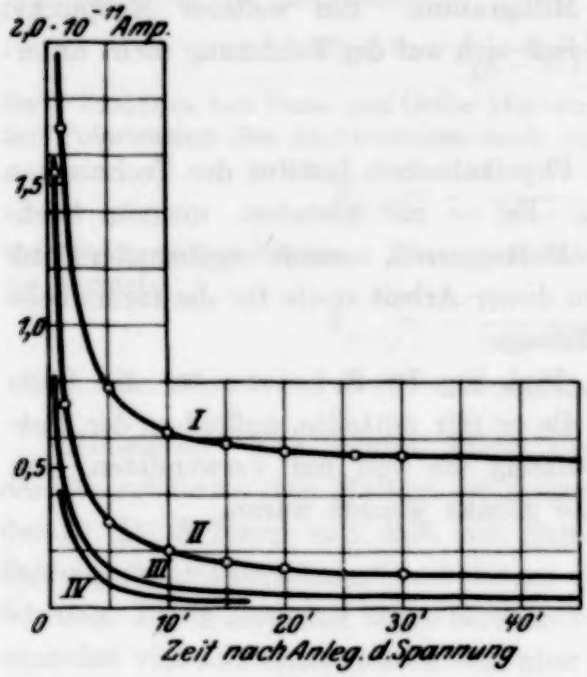


Fig. 19.
Aufladeströme für gewässertes Bakelit (18 Einheitszylinder) nach verschiedenen Trockenzeiten.
I. 2 Tage 16 Stunden Trockenzeit,
II. 3 „ 14 „ „
III. 5 „ 14 „ „
IV. 7 „ 15 „ „
(Bei 21 Stunden Trockenzeit *Rück*strom nach 1 Stunde: $4{,}5 \cdot 10^{-11}$ Amp.)

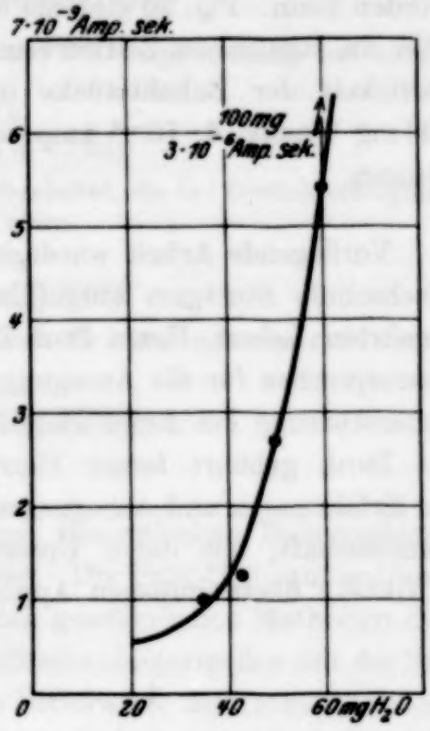


Fig. 20.
Zeitintegral des Rückstroms in Abhängigkeit der aufgenommenen H_2O-Menge in Milligramm.
18 Bakelitzylinder; 10,8 Volt.

untersucht. Beide Sorten haben durchweg sehr viel höhere Leitfähigkeit als Bernstein und Quarz. Die bernsteingelbe Sorte erwies sich als hygroskopisch. Die Stücke*** wurden etwa 8 Tage in Wasser gelegt, darauf

* E. Leiste, a. a. O., Fig. 2, 3 und 4, S. 649.

** Das Material wurde uns in dankenswerter Weise von der Bakelite-G. m. b. H., Erkner bei Berlin, überlassen. Bakelit C ist, nach einer freundlichen Mitteilung der Bakelite-Gesellschaft, nicht mit dem in der Isolierstofftechnik in Verbindung mit Füllmaterialien verwendeten identisch; dieses läßt sich nicht in reiner Form herstellen.

*** 18 Bakelitzylinder von je 10 mm Länge und 10 mm Durchmesser.

gereinigt, eingebaut und mit Na getrocknet. Sowohl Dauer- als Rückstrom nahmen mit zunehmender Trockenzeit sehr stark ab (Fig. 19). Bei Bernstein ergab dieselbe Prozedur gar keinen Einfluß. Eine weitere Meßreihe zeigte, daß die bei Bakelit nach einer Wasseraufnahme bei Na-Trocknung erfolgende Wiederabgabe von Wasser sogar durch Wägung verfolgt werden kann. Fig. 20 gibt die ungefähre Beziehung zwischen dem Integral über die Rückstrom-Zeitkurven bei 10,8 Volt und der zugehörigen Wasserhaltigkeit der Bakelitstücke in Milligramm. Ein weiterer Meßpunkt: 100 mg Wasser, $8 \cdot 10^{-6}$ Amp. sec ließ sich auf der Zeichnung nicht unterbringen.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Regener, meinen ergebensten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die freundliche Unterstützung bei deren Durchführung.

Dank gebührt ferner Herrn Dipl.-Ing. Dr. E. Leiste für die Fülle der Erfahrungen und Anregungen, die er mir mitteilte, außerdem der Notgemeinschaft, mit deren Unterstützung die von mir verwendeten, von E. Leiste übernommenen Apparate gebaut worden waren.

Die Para-Orthoaufspaltung und der Mittelwert der S-Terme von Helium bei hohen Quantenzahlen.

Von **Egil A. Hylleraas** in **Oslo.**

(Eingegangen am 26. Oktober 1930.)

Es werden mit Hilfe einer prinzipiell einfachen Störungsrechnung bei hohen Quantenzahlen die Termwerte,

$$E_{n,\,o} = -\frac{Rh}{(n - 0{,}176 \pm 0{,}054)^2},$$

der S-Zustände von Para- und Ortho-Helium abgeleitet, die bei Berücksichtigung der Polarisation des Atomrumpfes noch auf etwa

$$E_{n,\,o} = -\frac{Rh}{(n - 0{,}22 \pm 0{,}07)^2}$$

verbessert werden können. Die experimentellen Termwerte lassen sich durch die Formel

$$E_{n,\,o} = -\frac{Rh}{(n - 0{,}219 \pm 0{,}079)^2}$$

darstellen.

Einleitung. Der heutige Stand unserer theoretischen Beherrschung der Energieterme von Helium ist folgender: Die Para-Orthoaufspaltung der P-, D-, F-Terme usw. läßt sich nach den gewöhnlichen Methoden der Störungstheorie berechnen* und stimmt qualitativ einigermaßen mit der Erfahrung. Die in ähnlicher Weise berechneten Mittelwerte der Terme stimmen zunächst viel schlechter, lassen sich aber dadurch verbessern, daß man die Polarisation des Atomrumpfes durch das äußere Elektron berücksichtigt**, in ähnlicher Weise wie in der Theorie des Starkeffekts zweiter Ordnung.

Die S-Terme sind schwieriger und lassen sich nicht ohne weiteres nach diesen Methoden berechnen, denn erstens kommt die Para-Orthoaufspaltung gerade verkehrt heraus, und zweitens läßt sich nicht über ein gewöhnliches Polarisationsglied, das mit r^{-4} proportional ist, integrieren (r = Abstand zwischen Elektron und Atomrumpf). Nun kann man die ersten S-Terme nach einer Methode***, die dem bekannten Verfahren von Ritz entspricht, mit beliebiger Genauigkeit berechnen. In dieser Weise sind der Grundterm und die beiden $2\,S$-Terme**** berechnet worden. Dabei stimmen sowohl der Grundterm als der erste Orthoterm praktisch exakt mit den Erfahrungswerten überein. Bei dem $2\,S$-Paraterm ließ sich eine

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 499, 1926.
** I. Waller, ebenda **38**, 635, 1926.
*** E. A. Hylleraas, ebenda **54**, 347, 1929; **65**, 209, 1930.
**** E. A. Hylleraas u. B. Undheim, ebenda **65**, 759, 1930.

derartige Genauigkeit nicht erreichen. Der Unterschied gegen den Beobachtungswert entspricht jedoch nur einem Unterschied von etwa 0,007 in der Rydbergkorrektion. Das Resultat ist somit sehr befriedigend, doch läßt sich diese exakte Methode wegen rechnerischer Schwierigkeiten auf höhere Terme kaum in Anwendung bringen. In der theoretischen Beherrschung des Helium-Eigenwertproblems fehlen also noch die höheren S-Terme. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, diese Lücke einigermaßen auszufüllen.

Die Wellengleichung und die Eigenfunktion des Leuchtelektrons.

Beim Hinschreiben der Wellengleichung ist es zweckmäßig, die Einheiten so zu wählen, daß man dem lästigen Faktor $\frac{8\pi^2 m}{h^2}$ entgeht. Am nächsten liegt es, die Einheiten für Ladung, Masse und Wirkung gleich e, m und $h/2\pi$ zu setzen. Dann wird die Längeneinheit gleich a_H, die Energieeinheit gleich $2Rh$. Ich habe in früheren Arbeiten, wegen der Form der Eigenfunktionen, die Längeneinheit $a_H/2$ vorgezogen. Dem entspricht, daß man z. B. als Masseneinheit $2m$ wählt. Die Energieeinheit wird dann $4Rh$. In der üblichen Wellengleichung haben wir dann $e = 1$ und $\frac{8\pi^2 m}{h^2} = 1$ zu setzen. Wollen wir außerdem die Energie in Rh- statt in $4Rh$-Einheiten messen, brauchen wir nur E durch $E/4$ zu ersetzen. Die Wellengleichung von Helium lautet somit

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \left(\frac{E}{4} + \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}}\right)\psi = 0. \tag{1}$$

Wenn wir 1 als das Elektron des Atomrumpfes und 2 als das Leuchtelektron betrachten, so lautet die Lösung des nS-Zustandes in erster Näherung

$$\psi_1 = \varphi_1(r_1)\,\varphi_n(r_2), \tag{2}$$

$$\varphi_1(r) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}}\, e^{-r}, \tag{2a}$$

$$\varphi_n(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\,\frac{1}{\sqrt{2n^5}}\, e^{-\frac{r}{2n}}\,\frac{L_n^1\left(\frac{r}{n}\right)}{\Pi(n)}, \tag{2b}$$

wobei also $1/r_2 - 1/r_{12}$ als Störungsfunktion betrachtet wird*. Mit Hilfe der transponierten Funktion $\psi_2 = \varphi_1(r_2)\,\varphi_n(r_1)$ lassen sich die entsprechenden Näherungslösungen des Para- und Orthozustandes als

$$\psi = \psi_1 \pm \psi_2 \tag{3}$$

* L_n^1 ist die erste Ableitung des Laguerrepolynoms L_{n_0}.

hinschreiben. Berechnet man mit diesen Funktionen die Störungsenergie erster Ordnung, so findet man die Termwerte

$$E_{n,0} = -\frac{1}{(n-\varepsilon \pm \delta)^2}, \tag{4}$$

wobei $\varepsilon = 0{,}17$ einigermaßen mit dem experimentellen Mittelwert 0,22 der Rydbergkorrektionen übereinstimmt, während δ, das der Aufspaltung entspricht, ganz verkehrt herauskommt. Es wird nämlich $\delta = -0{,}16$ statt 0,08, wie die Messungen ergeben. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Funktionen (2a) und (2b) nicht hinreichend genau sind.

Wie sind nun die Funktionen φ_1 und φ_n abzuändern? Prinzipiell ist die Sache klar. Nach den klassischen Vorstellungen ist das äußere Elektron in langsamer Bewegung verglichen mit dem inneren Elektron. Für φ_1 haben wir daher die Grundlösung der Gleichung

$$\Delta_1 \varphi + \left(\frac{E}{4} + \frac{2}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_{12}}\right)\varphi = 0 \tag{5}$$

bei festgehaltenem r_2 zu nehmen, wobei φ_1 von r_2 und r_{12} bzw. ϑ, dem Winkel zwischen r_1 und r_2, abhängen wird. Physikalisch entspricht die Lösung einer Polarisation des Rumpfes, die für jeden Augenblick gegen das äußere Elektron gerichtet ist. Umgekehrt bewegt sich das innere Elektron so schnell, daß nur das mittlere Feld des Atomrumpfes für das äußere Elektron in Betracht kommt. Für φ_n sollten wir daher die n-te S-Eigenfunktion der Gleichung

$$\Delta \varphi + \left(\frac{E}{4} + \frac{1}{r} + e^{-2r}\left(\frac{1}{r} + 1\right)\right)\varphi \tag{6}$$

nehmen. Physikalisch entspricht φ_n einer Tauchbahn, indem das Elektron in die mit r exponentiell abnehmende Ladungswolke des Rumpfes eindringt. Nach den älteren Vorstellungen würden bei Helium nur die S-Bahnen eintauchen, bei höheren Atomen allmählich auch die P-, D-Bahnen usw. Nach der Wellenmechanik sind sämtliche Bahnen immer Tauchbahnen, nur ist das Eintauchen der S-Bahnen viel ausgeprägter.

Wir haben also zwei wesensverschiedene Modifizierungen der Eigenfunktionen zu berücksichtigen: die *Polarisation* und das *Eintauchen*. Welche ist nun die wichtigste? Die Antwort muß lauten: Bei der Berechnung des Mittelwertes der Terme ist in erster Linie die Polari-

sation zu berücksichtigen, bei der Para-Orthoaufspaltung dagegen das Eintauchen, jedenfalls bei den S-Termen. Bei den P-, D-Termen usw. tritt der Effekt wegen des schwächeren Eintauchens allerdings allmählich zurück.

Da uns zunächst die Aufspaltung am meisten interessiert, müssen wir die Gleichung (6) näher betrachten. Die Auffindung der exakten Eigenfunktionen dieser Gleichung ist natürlich ziemlich hoffnungslos. Man könnte daran denken, die Funktionen φ_n der Gleichung (2b) mit dem Argument zr statt r zu nehmen, wobei z als eine von r abhängige „effektive Kernladung"

$$z = 1 + e^{-2r}(1 + r)$$

aufzufassen ist, die beim Eintauchen allmählich von 1 in 2 übergeht. Die Rechnungen werden aber in diesem Falle leider zu schwierig. Wir können aber die Resultate beträchtlich verbessern, wenn wir die Eigenfunktionen der Gleichung

$$\Delta\varphi + \left(\frac{E}{4} + \frac{1}{r} + \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{r^2}\right)\varphi, \tag{7}$$

statt der Eigenfunktionen (2b) benutzen, wobei wir ε so wählen, daß die mittlere Störungsenergie erster Ordnung gleich Null wird. Dies bedeutet eine mittlere Approximation von $e^{-2r}(1/r + 1)$ durch $\varepsilon(1-\varepsilon)/r^2$. Wir erhalten dann statt $e^{-2r}(1/r + 1)$ die ein wenig „vernünftigere" Störungsfunktion

$$e^{-2r}\left(\frac{1}{r} + 1\right) - \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{r^2},$$

die bei $r = 0$ und $r = \infty$ negativ, und folglich in einem mittleren Gebiet positiv ist. Daß der einseitige positive Charakter der Störungsfunktion bei der Benutzung der Funktionen (2b) für den Mißerfolg in der Berechnung der Para-Orthoaufspaltung verantwortlich ist, ist leicht einzusehen. Die Störungsfunktion $e^{-2r_2}(1/r_2 + 1)$ bzw. $1/r_2 - 1/r_{12}$ ist ja nur, wenn r_2 klein, d. h. von derselben Größenordnung wie r_1 ist, wesentlich von Null verschieden. Bei $r_2 = r_1$ ist aber die Orthofunktion identisch gleich Null, während die Parafunktion der Summe der gleich großen Werte von ψ_1 und ψ_2 der Gleichung (3) gleich wird. Dadurch läßt sich verstehen, warum die Rydbergkorrektion des Orthoterms mit nur 0,01, die des Paraterms dagegen mit 0,33 herauskommt. Durch die vorgeschlagene Änderung der Eigenfunktionen φ_n bzw. der Störungsfunktion dürfen wir eine beträchtliche, wenn auch nicht sehr genaue Annäherung an die wirklichen Verhältnisse erwarten.

Die S-Eigenfunktionen der Gleichung (7) können wir in folgender Weise definieren:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_n(r) &= N_n\, y_n(x), \qquad x = \frac{r}{n-\varepsilon}, \\ \sum_{n=1}^{\infty} y_n(x)\, t^{n-1} &= x^{-\varepsilon}\, \frac{e^{-\frac{x}{2}\frac{1+t}{1-t}}}{(1-t)^{2-2\varepsilon}} = f(x,t). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Es ist leicht zu bestätigen, daß die Funktion $f(x,t)$ der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(x^2 \frac{\partial f}{\partial x}\right) + x t \frac{\partial f}{\partial t} + \left[-\frac{x^2}{4} + (1-\varepsilon)\, x + \varepsilon(1-\varepsilon)\right] f = 0, \tag{9}$$

genügt. Daher müssen die einzelnen Koeffizienten $y_n(x)$ der Entwicklung nach t der Differentialgleichung

$$(x^2 y_n')' + \left[-\frac{x^2}{4} + (n-\varepsilon)\, x + \varepsilon(1-\varepsilon)\right] y_n \tag{10}$$

und endlich die $\varphi_n(r)$ der Differentialgleichung

$$(r^2 \varphi_n')' + \left[-\frac{r^2}{4(n-\varepsilon)^2} + r + \varepsilon(1-\varepsilon)\right] \varphi_n = 0, \tag{11}$$

genügen. Die Eigenwerte der Gleichung (7) sind somit

$$E_{n,0} = -\frac{1}{(n-\varepsilon)^2}. \tag{12}$$

N_n ist ein Normierungsfaktor

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{(n-\varepsilon)^2} \sqrt{\frac{\Pi(n-1)}{2\,\Pi(n-2\varepsilon)}}, \tag{13a}$$

den wir für große n wegen

$$\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n^{1-2\varepsilon}} \frac{\Pi(n-2\varepsilon)}{\Pi(n-1)} = 1 \tag{13b}$$

durch

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{n^{5-2\varepsilon}}} \tag{13c}$$

ersetzen dürfen. Die Funktionen (8) sind eine besondere Art verallgemeinerte Laguerrefunktionen, die bei $\varepsilon = 0$ in die Funktionen (2b) übergehen. Sie haben bei $r = 0$ eine Singularität und werden mit $r^{-\varepsilon}$ unendlich. Dies begrenzt ihre Anwendbarkeit auf $\varepsilon < \frac{1}{2}$.

Berechnung der Terme. Wir ersetzen nun in den Näherungslösungen (3) die Funktionen (2b) durch die Funktionen (8) und berechnen die Energie des durch Gleichung (1) definierten Systems. Es ist

$$E = 4\cdot\frac{\int\psi\left[-\Delta_1-\Delta_2-\frac{2}{r_1}-\frac{2}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right]\psi\,d\tau_1\,d\tau_2}{\int\psi^2\,d\tau_1\,d\tau_2}$$

$$= 4\,\frac{\int\psi\left[-\Delta_1-\Delta_2-\frac{2}{r_1}-\frac{2}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right]\psi_1\,d\tau_1\,d\tau_2}{\int\psi\,\psi_1\,d\tau_1\,d\tau_2}$$

$$= -4-\frac{1}{(n-\varepsilon)^2}+4\,\frac{\int\left[\frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{r_2^2}-\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_{12}}\right)\right]\psi\,\psi_1\,d\tau_1\,d\tau_2}{\int\psi\,\psi_1\,d\tau_1\,d\tau_2}. \qquad (14)$$

Hier ist der Zähler von der Größenordnung n^{-3}, und da wir Größen höherer Ordnung in $1/n$ weglassen wollen, so können wir den Nenner gleich Eins setzen, denn das Integral $\pm\int\psi_1\psi_2 d\tau_1 d\tau_2$ ist selbst von der Größenordnung n^{-3}. Beim Abziehen der Energie des Ions und Einsetzen von $\psi=\psi_1\pm\psi_2$ erhalten wir also den Termwert

$$E_{n,0} = -\frac{1}{(n-\varepsilon)^2}+\frac{2\delta_1}{n^3}\pm\frac{2\delta_2}{n^3} = -\frac{1}{(n-\varepsilon+\delta_1\pm\delta_2)^2}, \qquad (15)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned}
&\delta_1 = A_1-B_1,\quad \delta_2 = A_2-B_2,\\
&A_1 = 2n^3\varepsilon(1-\varepsilon)\int\frac{\psi_1^2}{r_2^2}d\tau_1\,d\tau_2,\quad B_1 = 2n^3\int\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_{12}}\right)\psi_1^2\,d\tau_1\,d\tau_2,\\
&A_2 = 2n^3\varepsilon(1-\varepsilon)\int\frac{\psi_1\psi_2}{r_2^2}d\tau_1 d\tau_2,\quad B_2 = 2n^3\int\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_{12}}\right)\psi_1\,\psi_2\,d\tau_1\,d\tau_2.
\end{aligned}\right\} \qquad (15a)$$

Es ergibt sich für diese Integrale bis auf Größen der Ordnung n^{-1}, n^{-2} usw. nach später anzugebenden Rechnungen

$$\left.\begin{aligned}
&A_1 = \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{1-2\varepsilon},\\
&B_1 = \frac{e^{-1}}{2^{2-2\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{2^{2k}\Pi(k)\,\Pi(k+1-2\varepsilon)}\left[1+\frac{1}{2}\,\frac{\Pi(k+2-2\varepsilon)}{\Pi(k+1-2\varepsilon)}F_1^2(k+1-2\varepsilon)\right],\\
&A_2 = 4\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-1}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\Pi(k-\varepsilon)}{2^{2k}\Pi(k)\,\Pi(2k+1-2\varepsilon)}\cdot\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\Pi(k+2-\varepsilon)F_4(2k+1-2\varepsilon)}{2^{2k}\Pi(k)\,\Pi(2k+1-2\varepsilon)},\\
&B_2 = \frac{e^{-1}}{2^{2-2\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\Pi(2k+l+4-2\varepsilon)\,\Pi(1-\varepsilon)\,(-1)^k}{2^{2k+2l}\Pi(l)\,\Pi(k)\,\Pi(k+2-\varepsilon)\,\Pi^3(k+l+1-2\varepsilon)}\\
&\cdot\sum_{m=0}^{k}\frac{\varepsilon_m(-1)^m\,\Pi^2(k)\;\;\Pi^2(k+l+1-2\varepsilon)F_3(k+l+m+1-2\varepsilon)F_3(k+l-m+1-2\varepsilon)}{\Pi(k+m)\,\Pi(k-m)\qquad\Pi(k+l+m+1-2\varepsilon)\,.\,\Pi(k+l-m+1-2\varepsilon)},
\end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

wobei

$$\varepsilon_0 = 1, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \cdots = 2,$$

$$F_1(x) = 1 - \frac{1}{2}\frac{1}{(x+1)}, \quad F_2(x) = 1 - \frac{1}{2}\frac{2}{x+1} + \frac{1}{4}\frac{1}{(x+1)(x+2)},$$

$$F_3(x) = 1 - \frac{1}{2}\frac{3}{x+1} + \frac{1}{4}\frac{3}{(x+1)(x+2)} - \frac{1}{8}\frac{1}{(x+1)(x+2)(x+3)}$$

usw. oder ganz allgemein

$$F_n(x) = \sum_{k=0}^{n} \frac{\Pi(x)}{\Pi(k+x)} \binom{n}{k} \left(-\frac{1}{2}\right)^k. \tag{17}$$

Von den in (17) definierten Größen wird auch für negative n Gebrauch gemacht, wobei jedoch die Summation über k von Null bis ∞ zu erstrecken ist. Symbolisch könnten wir schreiben

$$F_n(x) = \left(1 - \frac{1}{2x}\right)^n, \tag{17a}$$

indem die Potenz x^{-k} als $\dfrac{\Pi(x)}{\Pi(k+x)} = \dfrac{1}{(x+1)\ldots(x+k)}$ aufgefaßt wird.

Sämtliche Reihen (16) konvergieren außerordentlich schnell, auch die letzte, wenn auch die dreifache Summierung ein wenig mühsam ist. Es genügt, Intervalle von 0,1 in ε zu nehmen, und man braucht eigentlich nur die Werte bei $\varepsilon = 0{,}0$, 0,1 und 0,2, doch sind auch die Werte bei $\varepsilon = 0{,}3$, 0,4 und 0,5 berechnet. Außerdem braucht man die Werte von $\Pi(x)$ von $x = 0$ bis $x = 1$, die man in den bekannten Tafeln von Jahnke und Emde findet.

Tabelle 1 gibt die Werte von A_1, B_1, δ_1, A_2, B_2, δ_2 an.

ε	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
A_1 . . .	0,0000	0,1125	0,2667	0,5250	1,2000	∞
B_1 . . .	0,1684	0,1991	0,2289	0,2551	0,2748	0.2849
δ_1 . . .	− 0,1684	− 0,0866	0,0378	0,2699	0,9252	∞
A_2 . . .	0,0000	0,0758	0,1030	0,0651	− 0,0305	− 0,1683
B_2 . . .	0,1588	0,1011	0,0306	− 0,0434	− 0,0966	− 0,1419
δ_2 . . .	− 0,1588	− 0,0253	0,0724	0,1085	0,0661	− 0,0264

Nun ist nach der Voraussetzung ε so zu wählen, daß die mittlere Störungsenergie gleich Null wird, d. h. $\delta_1 = 0$ bzw. $A_1 = B_1$. Dies findet ungefähr bei $\varepsilon = 0{,}176$ statt. Der entsprechende Wert von δ_2 ergibt sich nach Interpolation zu 0,054. Man erhält also die Termwerte

$$E_{n,0} = -\frac{1}{(n - 0{,}176 \pm 0{,}054)^2} \tag{18}$$

gegen die experimentellen Werte

$$E_{n,0} = -\frac{1}{(n-0{,}219 \pm 0{,}079)^2}. \tag{18a}$$

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung nicht schlecht in Anbetracht dessen, daß wir nur die Eigenfunktion des äußeren Elektrons modifiziert haben. Aus der Tabelle 1 läßt sich auch ersehen, daß die Para-Ortho-aufspaltung sogleich besser herauskommen würde, wenn man ε in Übereinstimmung mit dem experimentellen Mittelwert der Terme gleich etwa 0,22 setzen dürfte. Die Verbesserung des Mittelwertes und der Aufspaltung geht also von nun an Hand in Hand, und wir wollen daher trotz der großen Schwierigkeiten versuchen, den Einfluß der Polarisation des Atomrumpfes zu berechnen.

Berechnung des Polarisationseffekts. Wir kehren daher zu der Gleichung (5), der Wellengleichung des Atomrumpfelektrons im Felde des äußeren Elektrons, zurück. Die Störungsfunktion $1/r_{12} - 1/r_2$ können wir beim Weglassen der höheren Polarisationsglieder schreiben:

$$\left.\begin{aligned} s &= \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} = \frac{r_1}{r_2^2} P_1(\cos\vartheta), \quad r_1 < r_2, \\ s &= \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{r_2}{r_1^2} P_1(\cos\vartheta), \quad r_1 > r_2. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Wenn die Störungsfunktion mit einem kleinen Parameter λ versehen wäre, so könnten wir, wie ich in einer früher zitierten Arbeit gezeigt habe, die Lösung nach diesem Parameter entwickeln:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \Phi_0 + \lambda\Phi_1 + \lambda^2\Phi_2 + \cdots, \\ E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

und die Glieder in der Reihenfolge (E_0, Φ_0), E_1, Φ_1, E_2, ... durch

$$\left.\begin{aligned} &\Delta_1\Phi_0 + \left(\frac{E_0}{4} + \frac{2}{r_1}\right)\Phi_0 = 0, \\ &\frac{E_1}{4} = \int s\Phi_0^2 d\tau_1, \\ &\Delta_1\Phi_1 + \left(\frac{E_0}{4} + \frac{2}{r_1}\right)\Phi_1 + \frac{E_1}{4}\Phi_0 - s\Phi_0 = 0, \\ &\frac{E_2}{4} = \int s\Phi_0\Phi_1 d\tau_1 - \frac{E_1}{4}\int \Phi_0\Phi_1 d\tau_1. \end{aligned}\right\} \tag{20a}$$

In (5) und (19) haben wir keinen eigentlichen Störungsparameter, wenn man auch bei großen r_2 $\frac{1}{r_2^2}$ als solchen auffassen dürfte. Wir wollen aber annehmen, daß die Entwicklungen in (20) auch bei $\lambda = 1$ hinreichend gut konvergieren. Dies ist bei großen r_2 sicher der Fall, bei kleinen r_2 ist natürlich die Konvergenz schlecht. In Anbetracht dessen, daß in unserem Problem das „äußere" Elektron durchschnittlich sehr weit entfernt ist, wird dies doch keine große Rolle spielen.

In unserem Falle ist ja Φ_0 gleich φ_1 der Gleichung (2a), $E_0/4 = -1$, $E_1/4 = -e^{-2r_2}(1/r_2 + 1)$. Wir wünschen aber die Eigenfunktion in erster Linie auf ihre Abhängigkeit von ϑ zu korrigieren, setzen daher in der dritten Gleichung (20a) das von ϑ unabhängige Glied $E_1\Phi_0$ außer Betracht und auch $1/r_1 - 1/r_2$ in der Funktion s Gleichung (19) bei $r_1 > r_2$. Wir haben dann die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1\Phi_1 + \left(-1 + \frac{2}{r_1}\right)\Phi_1 - \frac{r_1}{r_2^3} P_1(\cos\vartheta)\Phi_0 = 0, \quad r_1 < r_2, \\ \Delta_1\Phi_1 + \left(-1 + \frac{2}{r_2}\right)\Phi_1 - \frac{r_2}{r_1^3} P_1(\cos\vartheta)\Phi_0 = 0, \quad r_1 > r_2, \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

zu lösen. Man findet die Lösungen

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1 = -\frac{\frac{1}{2}r_1 + \frac{1}{4}r_1^3}{r_2^3} P_1(\cos\vartheta)\Phi_0, \quad r_1 < r_2, \\ \Phi_1 = -\frac{1}{2} r_2 P_1(\cos\vartheta)\Phi_0, \quad r_1 > r_2. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Die erste Lösung, bei $r_1 < r_2$, entspricht genau der Theorie des Stark-effekts zweiter Ordnung. Die zweite, bei $r_1 > r_2$, macht einige Schwierigkeiten, weil sie bei $r_1 = r_2$ nicht stetig in die erste übergeht. Dies hängt natürlich mit der charakteristischen Änderung von r_1/r_2^3 in r_2/r_1^3 zusammen. Man hat auch eine zweite Lösung bei $r_1 > r_2$, nämlich

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} r_2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{2}\frac{1}{r_1^3}\right) P_1(\cos\vartheta)\Phi_0,$$

die auch nicht stetig in die erste Funktion der Gleichung (22) übergeht, ja sogar entgegengesetztes Vorzeichen hat. Da die letzte Funktion einen positiven Beitrag zu der Störungsnergie zweiter Ordnung im Gebiet $r_1 > r_2$ liefert, habe ich die erste als die richtigere angesehen.

Mit den Funktionen (22) erhält man dann nach der letzten Gleichung (20a), indem das Integral $\int \Phi_0 \Phi_1 \, d\tau_1$ wegfällt,

$$\frac{E_2}{4} = -\frac{1}{3}\int_0^{r_2} e^{-2r_1}\frac{2r_1^4 + r_1^5}{r_2^4}\,dr_1 - \frac{1}{3}\int_{r_2}^{\infty} e^{-2r_1}\,2r_2^2\,dr_2$$

$$= -\frac{9}{8}\frac{1}{r_2^4}\Big[1 - e^{-2r_2}\Big(1 + 2r_2 + \frac{1}{2}(2r_2)^2 + \frac{1}{6}(2r_2)^3 + \frac{1}{24}(2r_2)^4$$

$$+ \frac{1}{216}(2r_2)^5 - \frac{1}{216}(2r)^6\Big)\Big]$$

$$= -18\,e^{-2r_2}\Big[\frac{2r_2}{270} + \frac{13\,(2r_2)^2}{2160} + \sum_{m=5}^{\infty}\frac{(2r_2)^{m-2}}{\Pi(m+2)}\Big]. \tag{23}$$

$E_2/4$ ist (in 4 Rh-Einheiten) die potentielle Energie des in dem Abstand r_2 befindlichen äußeren Elektrons auf den in den Atomrumpf induzierten Dipol. Der Faktor 9/8 von r_2^{-4} stimmt mit dem in der Theorie des Starkeffekts gefundenen. Die letzte Reihenentwicklung ist nur für die Theorie der S-Terme notwendig. Bei den P-, D-Termen usw. lassen sich die Integrationen über r_2^{-4} ausführen.

Die Berechnung der mittleren potentiellen Energie liefert nun ein Zusatzglied in δ_1, Gleichung (15a), das wir in B_1 aufnehmen, welches wir durch die Schreibweise $\overline{B}_1$ andeuten. Es wird

$$\overline{B}_1 = \frac{e^{-1}}{2^{2-2\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{2^{2k}\,\Pi(k)\,\Pi^2(k+1-2\varepsilon)}\Big[\Pi(k+1-2\varepsilon)$$

$$+ \frac{1}{2}\Pi(k+2-2\varepsilon)F_1^2(k+1-2\varepsilon) + \frac{1}{30}\Pi(k+3-2\varepsilon)F_2^2(k+1-2\varepsilon)$$

$$+ \frac{13}{240}\Pi(k+4-2\varepsilon)F_3^2(k+1-2\varepsilon)$$

$$+ \sum_{m=5}^{\infty}\frac{9\,\Pi(k+m-2\varepsilon)}{\Pi(m+2)}F_{m-1}^2(k+1-2\varepsilon)\Big]. \tag{24}$$

Die Reihe konvergiert nach k sehr schnell, nach m aber ein wenig langsam. Die berechneten Werte sind daher nicht sehr genau, und jedenfalls nicht zu groß. Bei

$$\varepsilon = 0{,}0,\quad 0{,}1,\quad 0{,}2$$

findet man das Zusatzglied

$$\overline{B}_1 - B_1 = 0{,}0424,\quad 0{,}0370,\quad 0{,}350.$$

Es wird daher $\bar{\delta}_1 = A_1 - \overline{B}_1$ gleich Null ungefähr bei $\varepsilon = 0{,}198$, für welchen Wert wir $\delta_2 = 0{,}07$ finden. Wir erhalten also in dieser Weise die Termwerte etwa

$$E_{n,0} = -\frac{1}{(n - 0{,}20 \pm 0{,}07)^2}. \tag{25}$$

Nun entspricht aber die Rydbergkorrektion 0,20 keineswegs dem Minimum des Mittelwerts der Terme, denn bei

$$\varepsilon = 0{,}0, \quad 0{,}1, \quad 0{,}2$$

wird

$$\varepsilon - \bar{\delta}_1 = 0{,}21, \quad 0{,}22, \quad 0{,}20,$$

und das Minimum liegt somit bei $\varepsilon = 0{,}1$ und entspricht der Rydbergkorrektion 0,22. Die kleinere Rydbergkorrektion 0,20 bei $\varepsilon = 0{,}2$ ist auf das starke Heranwachsen des Gliedes A_1 (vgl Tabelle 1) zu schieben, denn A_1 wird ja bei $\varepsilon = 0{,}5$ unendlich. Die Forderung, daß die mittlere Störungsenergie bzw. $\bar{\delta}_1$ gleich Null sein sollte, die wir machten, um für die Berechnung der Aufspaltung eine möglichst „vernünftige" Störungsfunktion zu haben, ist also für die Berechnung der mittleren Energie ein wenig ungünstig. Es muß daher erlaubt sein, unter Beibehaltung der gefundenen Aufspaltung das Minimum der mittleren Energie zu nehmen und somit für die Termwerte

$$E_{n,0} = -\frac{1}{(n - 0{,}22 \pm 0{,}07)^2} \tag{25a}$$

zu setzen, was dann mit der experimentellen Formel

$$E_{n,0} = -\frac{1}{(n - 0{,}22 \pm 0{,}08)^2} \tag{25b}$$

qualitativ sehr gut übereinstimmt.

Die Berücksichtigung der Polarisation liefert natürlich auch Zusatzglieder in δ_2. Qualitativ läßt sich ersehen, daß sie bei $\varepsilon = 0$ einen negativen Beitrag zu δ_2 liefern und somit den Fehler in der Aufspaltung vergrößern. Bei $\varepsilon = 0{,}2$ wird dieser Beitrag sehr verkleinert sein, möglicherweise sogar schwach positiv. Jedenfalls spielt dieser Beitrag quantitativ eine unwesentliche Rolle.

Berechnung der P-, D-Terme usw. Man könnte versuchen, ähnliche Berechnungen für die P-, D-Terme usw. anzustellen, doch hat die Modifizierung der Störungsfunktion etwa durch ein Glied $\varepsilon(2l + 1 - \varepsilon)/r_2^3$

bzw. die Modifizierung der Eigenfunktion des äußeren Elektrons in ähnlicher Weise wie in Gleichung (8) höchstens bei den P-Termen einen merklichen Einfluß auf die Para-Orthoaufspaltung, weil ε sehr klein gewählt werden muß. Der Mittelwert wird natürlich überhaupt nicht geändert. Wenn man mit gewöhnlichen Wasserstoffeigenfunktionen rechnet, findet man folgende P- und D-Terme bei großen n,

$$E_{n,1} = -\frac{1}{(n-0{,}0104\pm 0{,}0295)^2}, \quad E_{n,2} = -\frac{1}{(n-0{,}00018\pm 0{,}00064)^2}, \tag{26}$$

gegen die experimentellen

$$E_{n,1} = -\frac{1}{(n-0{,}028\pm 0{,}040)^2}, \quad E_{n,2} = -\frac{1}{(n-0{,}00245\pm 0{,}00030)^2}. \tag{26a}$$

Hieraus ersehen wir, daß die Übereinstimmung in der mittleren Energie immer schlechter wird, welches durch die Berücksichtigung der Polarisation zu korrigieren ist. Weiter ist die Aufspaltung, die bei den P-Termen noch ein wenig zu klein ist, schon bei den D-Termen weit zu groß. Dies zeigt, daß der Einfluß der Polarisation auf die Aufspaltung von nun an nicht mehr zu vernachlässigen ist. Da für die D-Terme das Resultat scheinbar nicht in Übereinstimmung mit den bekannten Berechnungen von Heisenberg ist, gebe ich auch die Berechnungen für $n = 3$ und $n = 4$. Man findet

$$E_{3,2} = -\frac{1}{(3-0{,}00009\pm 0{,}00035)^2}, \quad E_{4,2} = -\frac{1}{(4-0{,}00013\pm 0{,}00048)^2}, \tag{26b}$$

gegen die experimentellen Werte

$$E_{3,2} = -\frac{1}{(3-0{,}00198\pm 0{,}00020)^2}, \quad E_{4,2} = -\frac{1}{(4-0{,}00223\pm 0{,}00027)^2}. \tag{26c}$$

Bei $E_{3,2}$ stimmt natürlich die Aufspaltung mit den Angaben von Heisenberg.

Die Übereinstimmung ist also ein wenig besser bei kleinen Quantenzahlen, doch ist die Änderung der Aufspaltung mit der Quantenzahl auch experimentell deutlich zu erkennen. Die entsprechende Änderung bei den P-Termen ist weniger ausgeprägt. Man findet theoretisch bei $n = 2$

$$E_{2,1} = -\frac{1}{(2-0{,}008\pm 0{,}030)^2}, \tag{26d}$$

experimentell

$$E_{2,1} = -\frac{1}{(2-0{,}026\pm 0.036)^2}. \tag{26e}$$

Die Berechnung der mittleren Polarisationsenergie ist hier leichter, weil man die letzte Reihenentwicklung der Gleichung (23) nicht braucht. Man findet bei den P-Termen die korrigierte mittlere Rydbergkorrektion:

$$\bar{\delta}_1 = \frac{9}{160} + \frac{e^{-1}}{16}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{2^{2k}}\frac{1}{\Pi(k)\,\Pi^2(k+3)}\Big[\Pi(k+3) + \frac{1}{2}\Pi(k+4)F_1^2(k+3)$$
$$- 9\Big[\Pi(k)F_{-3}^2(k+3) + \Pi(k+1)F_{-2}^2(k+3) + \frac{1}{2}\Pi(k+2)F_{-1}^2(k+3)$$
$$+ \frac{1}{6}\Pi(k+3) + \frac{1}{24}\Pi(k+4)F_1^2(k+3) + \frac{1}{216}\Pi(k+5)F_2^2(k+3)$$
$$- \frac{1}{216}\Pi(k+6)F_3^2(k+3)\Big]\Big], \tag{27}$$

und bei den D-Termen:

$$\bar{\delta}_1 = \frac{3}{1120} + \frac{e^{-1}}{64}\sum_{k+0}^{\infty}\frac{1}{2^{2k}}\frac{1}{\Pi(k)\,\Pi^2(k+5)}\Big[\Pi(k+5) + \frac{1}{2}\Pi(k+6)F_1^2(k+5)$$
$$- 9\Big[\Pi(k+2)F_{-3}^2(k+5) + \Pi(k+3)F_{-2}^2(k+5) + \frac{1}{2}\Pi(k+4)F_{-1}^2(k+5)$$
$$+ \frac{1}{6}\Pi(k+5) + \frac{1}{24}\Pi(k+6)F_1^2(k+5) + \frac{1}{216}\Pi(k+7)F_2^2(k+5)$$
$$- \frac{1}{216}\Pi(k+8)F_3^2(k+5)\Big]\Big], \tag{28}$$

wobei die beiden ersten Glieder in der Klammer die gewöhnliche Störungsenergie erster Ordnung darstellen. Die numerische Berechnung liefert für die P-Terme

$$\underline{\bar{\delta}_1 = 0{,}0330} \tag{27a}$$

und für die D-Terme

$$\underline{\bar{\delta}_1 = 0{,}00294} \tag{28a}$$

in ganz guter Übereinstimmung mit (26a). Von den D-Termen an ist übrigens die mittlere Rydbergkorrektion praktisch durch das erste Glied, das von der Integration über r^{-4} herrührt, allein bestimmt. Es ist dies Glied durch

$$\bar{\delta}_1 = \frac{9}{32}\frac{\Pi(4)\,\Pi(2l-2)}{\Pi(2l+3)} \tag{29}$$

bestimmt, welche Formel also von $l = 2$ an praktisch die mittlere Rydbergkorrektion liefert.

Berechnung der auftretenden Integrale. Ich gebe zum Schluß die etwas langweilige Ableitung der Formeln (16). Bei der geforderten Genauigkeit

genügt es, dabei das Argument $r/(n-\varepsilon)$ in y_n Gleichung (8) durch r/n zu ersetzen. Für N_n nehmen wir den vereinfachten Wert (13c). Ebenso setzen wir immer in Übereinstimmung mit (13b) bei großen n

$$\frac{\Pi(n+\alpha)}{\Pi(n)} = n^{\alpha}. \tag{30}$$

Weiter machen wir von der Definition y_n als dem $(n-1)$-ten Entwicklungskoeffizienten einer erzeugenden Funktion $f(x,t)$, Gleichung (8), Gebrauch, die wir durch die leicht verständliche Schreibweise

$$y_n(x) = K_{n-1}\{f(x,t)\}, \quad y_n^2(x) = K_{n-1,\,n-1}\{f(x,t)\,f(x,s)\} \tag{31}$$

usw. ausdrücken können. Die Rechenmethode besteht nun darin, daß wir die Integration und das Aufsuchen des betreffenden Entwicklungskoeffizienten nach t bzw. nach s und t vertauschen, eine wohlbekannte Methode, die unter anderem Schrödinger in der Behandlung von Störungsproblemen ausgenutzt hat.

Wir zeigen zunächst, daß die Norm von $\varphi_n(r)$ gleich Eins ist. Es ist

$$4\pi\int_0^{\infty}\varphi_n^2(r)\,r^2\,dr = K_{n-1,\,n-1}\left\{\frac{1}{2n^{5-2\varepsilon}}\int_0^{\infty}\frac{e^{-\frac{r}{n}\frac{1-st}{(1-s)(1-t)}}}{(1-s)^{2-2\varepsilon}(1-t)^{2-2\varepsilon}}\left(\frac{r}{n}\right)^{-2\varepsilon}r^2\,dr\right\}$$

$$= K_{n-1,\,n-1}\left\{\frac{\Pi(2-2\varepsilon)}{2n^{2-2\varepsilon}}\,\frac{(1-s)\,(1-t)}{(1-st)^{3-2\varepsilon}}\right\}$$

$$= K_{n-1,\,n-1}\left\{\frac{1+st}{2n^{2-2\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\Pi(k+2-2\varepsilon)}{\Pi(k)}\,s^k\,t^k\right\}$$

$$= \frac{1}{2.n^{2-2\varepsilon}}\left[\frac{\Pi(n+1-2\varepsilon)}{\Pi(n-1)}+\frac{\Pi(n-2\varepsilon)}{\Pi(n-2)}\right] = \frac{1}{2n^{2-2\varepsilon}}\left[n^{2-2\varepsilon}+n^{2-2\varepsilon}\right] = 1. \tag{32}$$

In ähnlicher Weise finden wir nach (15a)

$$A_1 = \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{n^{1-2\varepsilon}}\,K_{n-1,\,n-1}\left\{\frac{\Pi(-2\varepsilon)}{(1-s)\,(1-t)\,(1-st)^{1-2\varepsilon}}\right\}$$

$$= \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{n^{1-2\varepsilon}}\,K_{n-1,\,n-1}\left\{\frac{\Pi(-2\varepsilon)}{(1-st)^{2-2\varepsilon}}\right\}$$

$$= \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{n^{1-2\varepsilon}}\cdot\frac{\Pi(-2\varepsilon)}{\Pi(1-2\varepsilon)}\,n^{1-2\varepsilon} = \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{1-2\varepsilon}. \tag{33}$$

Im folgenden führen wir die Bezeichnungen

$$S = 1-\left(1-\frac{1}{2n}\right)s, \quad T = 1-\left(1-\frac{1}{2n}\right)t, \tag{34}$$

ein und bemerken, daß wegen

$$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{1}{2n}\right)^n = e^{-\frac{1}{2}} \tag{34a}$$

die Gleichung

$$K_{n-1}\left\{\frac{1}{|S^{\alpha+1}|}\right\} = \frac{n^\alpha e^{-\frac{1}{2}}}{\Pi(\alpha)} \tag{34b}$$

gilt. Da weiter Multiplikation mit endlichen Potenzen von $(1-\frac{1}{2}n)$ nichts ändert, dürfen wir $(1-s)$ und $(1-t)$ durch $S-1/2n$ und $(T-1/2n)$ ersetzen.

Für B_1 finden wir daher:

$$B_1 = K_{n-1,\,n-1}\left\{\frac{1}{n^{2-2\varepsilon}}\int_0^\infty \frac{e^{-2r\frac{\left[1+\frac{1}{2n}-s-t+\left(1-\frac{1}{2n}\right)st\right]}{(1-s)(1-t)}}}{(1-s)^{2-2\varepsilon}(1-t)^{2-2\varepsilon}}(r+r^2)\left(\frac{r}{n}\right)^{-2\varepsilon}dr\right\}$$

$$= K_{n-1,\,n-1}\left\{\frac{1}{2^{2-2\varepsilon}n^{2-4\varepsilon}}\left[\frac{\Pi(1-2\varepsilon)}{\left(ST-\frac{1}{4n^2}\right)^{2-2\varepsilon}}+\frac{\frac{1}{2}\Pi(2-2\varepsilon)\left(S-\frac{1}{2n}\right)\left(T-\frac{1}{2n}\right)}{\left(ST-\frac{1}{4n^2}\right)^{3-2\varepsilon}}\right]\right\}$$

$$= K_{n-1,\,n-1}\left\{\frac{1}{2^{2-2\varepsilon}}\frac{1}{n^{2-4\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{(2n)^{2k}}\frac{1}{\Pi(k)}\left[\frac{\Pi(k+1-2\varepsilon)}{(ST)^{k+2-2\varepsilon}}\right.\right.$$

$$\left.\left.+\frac{\frac{1}{2}\Pi(k+2-2\varepsilon)\left(1-\frac{1}{2n}\frac{1}{S}\right)\left(1-\frac{1}{2n}\frac{1}{T}\right)}{(ST)^{k+2-2\varepsilon}}\right]\right\}$$

$$= \frac{e^{-1}}{2^{2-2\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{2^{2k}}\frac{1}{\Pi(k)\,\Pi^2(k+1-2\varepsilon)}\left[\Pi(k+1-2\varepsilon)\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\Pi(k+2-2\varepsilon)\,F_1^2(k+1-2\varepsilon)\right]. \tag{35}$$

In ganz ähnlicher Weise wird

$$A_2 = \frac{4\varepsilon(1-\varepsilon)}{n^{2-4\varepsilon}} \cdot K_{n-1,\,n-1} \left\{ \frac{\Pi(2-\varepsilon)\,(1-s)^{1+\varepsilon}}{\left[1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)s\right]^{3-\varepsilon}} \right.$$

$$\left. \cdot \frac{\Pi(-\varepsilon)}{(1-t)^{1-\varepsilon}\left[1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)t\right]^{1-\varepsilon}} \right\}$$

$$= \frac{4\varepsilon(1-\varepsilon)}{n^{2-4\varepsilon}} \cdot K_{n-1,\,n-1} \left\{ \frac{\Pi(2-\varepsilon)\left(S-\frac{1}{2n}\right)^4}{\left(S^2-\frac{1}{4n^2}\right)^{3-\varepsilon}} \cdot \frac{\Pi(-\varepsilon)}{\left(T^2-\frac{1}{4n^2}\right)^{1-\varepsilon}} \right\}$$

$$= \frac{4\varepsilon(1-\varepsilon)}{n^{2-4\varepsilon}} \cdot K_{n-1,\,n-1} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Pi(k+2-\varepsilon)}{(2n)^{2k}\,\Pi(k)} \cdot \frac{\left(1-\frac{1}{2n}\frac{1}{S}\right)^4}{S^{2k+2-2\varepsilon}} \right.$$

$$\left. \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Pi(k-\varepsilon)}{(2n)^{2k}\,.\,\Pi(k)\,T^{2k+2-2\varepsilon}} \right\}$$

$$= 4\varepsilon(1-\varepsilon)\,e^{-1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Pi(k+2-\varepsilon)\,F_4(2k+1-2\varepsilon)}{2^{2k}\,\Pi(k)\,\Pi(2k+1-2\varepsilon)}$$

$$\cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Pi(k-\varepsilon)}{2^{2k}\,.\,\Pi(k)\,\Pi(2k+1-2\varepsilon)}. \tag{36}$$

Am schwierigsten zu berechnen ist das Integral B_2, für das wir nach Integration über die Winkelkoordinaten schreiben können:

$$B_2 = \frac{4}{n^{2-2\varepsilon}} \int_0^{\infty} dr_2 \int_{r_2}^{\infty} dr_1\, e^{-r_1-r_2}\, y_n\left(\frac{r_1}{n}\right) y_n\left(\frac{r_2}{n}\right)(r_1^2 r_2 - r_1 r_2^2). \tag{37}$$

Mit den Abkürzungen

$$a = \frac{1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)s}{(1-s)}, \quad b = \frac{1+\frac{1}{2n}-\left(1-\frac{1}{2n}\right)t}{(1-t)} \tag{38}$$

wird daher

$$\left. \begin{aligned} B_2 &= K_{n-1,\,n-1}\{J\}, \\ J &= \frac{4}{n^{2-4\varepsilon}} \frac{1}{(1-s)^{2-2\varepsilon}(1-t)^{2-2\varepsilon}} \int_0^{\infty} dr_2 \int_{r_2}^{\infty} dr_1\, e^{-ar_1-br_2}(r_1-r_2)\,(r_1 r_2)^{1-\varepsilon}. \end{aligned} \right\} \tag{39}$$

Hier setzen wir

$$r_1 = \xi(1+\sqrt{\eta}), \quad r_2 = \xi(1-\sqrt{\eta}), \tag{39a}$$

also

$$(r_1-r_2)\,(r_1 r_2)^{1-\varepsilon}\,dr_1\,dr_2 = 2\,\xi^{4-2\varepsilon}(1-\eta)^{1-\varepsilon}\,d\xi\,d\eta. \tag{39b}$$

Weiter dürfen wir setzen:

$$e^{-ar_1-br_2} = e^{-(a+b)\xi-(a-b)\xi\sqrt{\eta}} = e^{-(a+b)\xi}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(a-b)^{2k}\xi^{2k}\eta^k}{\Pi(2k)}, \quad (39\,c)$$

da die ungleichen Potenzen von $(a-b)$ wegen der Antisymmetrie in s und t ohne Interesse sind. Wegen

$$\int_0^{\infty} e^{-(a+b)\xi}\xi^{2k+4-2\varepsilon}d\xi = \frac{\Pi(2k+4-2\varepsilon)}{(a+b)^{2k+5-2\varepsilon}}, \quad \int_0^1 \eta^k(1-\eta)^{1-\varepsilon}d\eta = \frac{\Pi(k)\,\Pi(1-\varepsilon)}{\Pi(k+2-\varepsilon)}, \quad (39\,d)$$

wird daher

$$J = \frac{4}{n^{2-4\varepsilon}(1-s)^{2-2\varepsilon}(1-t)^{2-2\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{2\Pi(2k+4-2\varepsilon)\,\Pi(k)\,\Pi(1-\varepsilon)(a-b)^{2k}}{\Pi(2k)\,\Pi(k+2-\varepsilon)(a+b)^{2k+5-2\varepsilon}}. \quad (40)$$

Weiter ist wegen

$$\frac{a-b}{a+b} = \frac{\frac{1}{2n}(T-S)}{ST-\frac{1}{4n^2}}, \quad a+b = 2\frac{\left(ST-\frac{1}{4n^2}\right)\left(1-\frac{1}{2n}\right)}{\left(S-\frac{1}{2n}\right)\left(T-\frac{1}{2n}\right)}, \quad (40\,a)$$

bis auf einen belanglosen Faktor $(1-1/2n)^{-3}$

$$J = \frac{1}{2^{2-2\varepsilon}}\frac{1}{n^{2-4\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\Pi(2k+4-2\varepsilon)\,\Pi(k)\,\Pi(1-\varepsilon)}{(2n)^{2k}\,\Pi(2k)\,\Pi(k+2-\varepsilon)} \cdot \frac{\left(S-\frac{1}{2n}\right)^3\left(T-\frac{1}{2n}\right)^3(S-T)^{2k}}{\left(ST-\frac{1}{4n^2}\right)^{2k+5-2\varepsilon}}$$

$$= \frac{1}{2^{2-2\varepsilon}}\frac{1}{n^{2-4\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\Pi(2k+l+4-2\varepsilon)\,\Pi(k)\,\Pi(1-\varepsilon)}{(2n)^{2k+2l}\,\Pi(2k)\,\Pi(l)\,\Pi(k+2-\varepsilon)} \cdot \frac{\left(1-\frac{1}{2n}\frac{1}{S}\right)^3\left(1-\frac{1}{2n}\frac{1}{T}\right)^3\left(\sqrt{\frac{S}{T}}-\sqrt{\frac{T}{S}}\right)^{2k}}{(ST)^{k+l+2-2\varepsilon}}$$

$$= \frac{1}{2^{2-2\varepsilon}}\frac{1}{n^{2-4\varepsilon}}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\Pi(2k+l+4-2\varepsilon)\,\Pi(1-\varepsilon)(-1)^k}{(2n)^{2k+2l}\,\Pi(k)\,\Pi(l)\,\Pi(k+2-\varepsilon)} \cdot \sum_{m=-k}^{k}\frac{\Pi^2(k)(-1)^m}{\Pi(k+m)\,\Pi(k-m)}\frac{\left(1-\frac{1}{2n}\frac{1}{S}\right)^3\left(1-\frac{1}{2n}\frac{1}{T}\right)^3}{S^{k+l+m+2-2\varepsilon}\,T^{k+l-m+2-2\varepsilon}}. \quad (40\,b)$$

Hieraus ergibt sich für $B_2 = K_{n-1,\,n-1}\{J\}$

$$B_2 = \frac{e^{-1}}{2^{2-2\varepsilon}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Pi(2k+l+4-2\varepsilon)\,\Pi(1-\varepsilon)\,(-1)^k}{2^{2k+2l}\,\Pi(k)\,\Pi(l)\,\Pi(k+2-\varepsilon)}$$

$$\sum_{m=-k}^{k} \frac{\Pi^2(k)\,(-1)^m}{\Pi(k+m)\,\Pi(k-m)} \frac{F_2(k+l+m+1-2\varepsilon)\,F_2(k+l-m+1-2\varepsilon)}{\Pi(k+l+m+1-2\varepsilon)\,\Pi(k+l-m+1-2\varepsilon)}. \quad (41)$$

Die bei der Berücksichtigung der Polarisation angegebenen Formeln sind nach ähnlichen Richtlinien wie in (35) leicht zu bestätigen. Hier soll nur die Berechnung des Integrals

$$\bar{\delta}_1 = \frac{9}{4}\pi^2 \int \frac{\varphi^2_{n,\,l}(r)}{r^4}\,d\tau, \quad (42)$$

das mit der Größe (29) übereinstimmt angedeutet werden. l ist hier die azimutale Quantenzahl und $\varphi_{n,\,l}(r)$ ist bei $l = 1, 2, \ldots$, die Wasserstoffeigenfunktion des P-, D-Zustandes usw. Die Berechnung läuft darauf hinaus, den Entwicklungskoeffizienten

$$\bar{\delta}_1 = K_{n-l-1,\,n-l-1}\left\{\frac{\frac{9}{8}\,\Pi(2l-2)}{n^{2l+3}(1-s)^3(1-t)^3(1-st)^{2l-1}}\right\} \quad (42a)$$

zu finden. Es ist

$$\bar{\delta}_1 = \frac{9}{32} \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{\Pi(k+2l-2)\,\Pi^2(n-l+1-k)}{\Pi(k)\,\Pi^2(n-l-1-k)} \frac{1}{n^{2l+3}}. \quad (42b)$$

Bei der geforderten Genauigkeit dürfen wir diese Summe durch das Integral

$$\bar{\delta}_1 = \frac{9}{32} \int_0^n \frac{k^{2l-2}(n-k)^4}{n^{2l+3}}\,dk$$

$$= \frac{9}{32} \frac{4\cdot 3\cdot 2\cdot 1}{(2l-1)\,2l\,(2l+1)\,(2l+2)\,(2l+3)} = \frac{9}{32} \frac{\Pi(4)\,\Pi(2l-2)}{\Pi(2l+3)} \quad (42c)$$

ersetzen, das mit (29) übereinstimmt.

Oslo, Fysisk Institut, Oktober 1930.

Über die Strahlformung bei der Molekularströmung.

Von **P. Clausing** in Eindhoven.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1930.)

Es werden Formeln gegeben für die räumliche Verteilung der Moleküle, die durch eine kurze Röhre in ein leeres Gefäß einströmen. Unter Voraussetzung einer diffusen Zerstreuung an der Wand der Röhre und einer mittleren freien Weglänge, die groß ist gegenüber den Abmessungen der Röhre, ergibt die Rechnung schon im Falle, daß die Länge gleich dem Durchmesser ist, große Abweichungen von einer Strahlformung nach dem Kosinusgesetz. Die Mayerschen Experimente sind hiermit nicht im Einklang.

Die experimentellen Arbeiten von Mayer* veranlassen mich zu der Publikation einer früheren Berechnung, die sich gleich wie die zweite Mayersche Arbeit auf die Strahlformung bei der Molekularströmung bezieht. Während die Einströmung eines verdünnten Gases durch ein Loch in einer sehr dünnen Wand durch das Kosinusgesetz bestimmt ist, gibt die Einströmung durch einen Kanal, dessen Länge L nicht verschwindend klein gegenüber dem Radius r des Kanals ist, eine viel ausgeprägtere Strahlformung**. Zweck dieser Notiz ist die Berechnung der Raumverteilung der einströmenden Moleküle, d. h. die Berechnung der Form des Strahles, unter der Voraussetzung, daß $L < r$ oder von derselben Größenordnung wie r, und daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle sehr viel größer als r ist.

Wir denken uns eine stationäre Molekularströmung aus einem ersten Behälter mit konstantem Druck durch eine Röhre in einen zweiten Behälter, in welchem der Druck immer gleich Null gehalten wird. Die Einfallsdichte der Moleküle läßt sich in diesem Falle nach einer früheren Arbeit des Verfassers*** durch die Formel

$$g(x) = \nu_1 \left\{\alpha + (1-2\alpha)\frac{L-x}{L}\right\} \tag{1}$$

darstellen mit

$$\alpha = \frac{\sqrt{L^2+4r^2}-L}{2r+\dfrac{4r^2}{\sqrt{L^2+4r^2}}} \tag{2}$$

* H. Mayer, ZS. f. Phys. **52**, 235, 1928; **58**, 373, 1929.

** Auch die Einströmung nach dem Kosinusgesetz ist nämlich strahlförmig, denn diesem Gesetz entspricht eine Vorzugsrichtung senkrecht zu der Einströmungsöffnung (vgl. Verfasser, Ann. d. Phys. (5) **4**, 533, 1930).

*** Verslagen Amsterdam **35**, 1023, 1926; Dissertation § 24 und 26, 1928; Physica **9**, 65, 1929.

$g(x)$, die Einfallsdichte in der Röhre an der Stelle x, stellt die Anzahl der pro Quadratzentimeter und pro Sekunde auf ein Oberflächenelement der Röhrenwand einfallenden Moleküle und ν_1 die analoge Anzahl im ersten Behälter dar. (1) ist eine Näherungsformel, die nur für verschwindendes L/r exakt gilt, für $L = r$ aber noch mit sehr großer Annäherung und sogar für etwa $L = 4r$ noch ziemlich gut erfüllt ist. Daß die Einfallsdichte $g(x)$ auf der Wand einer kurzen Röhre diskontinuierlich an die Einfallsdichten ν_1 und Null in den beiden Behältern anschließt, sieht man leicht durch die Betrachtung des Falles $L/r \approx 0$ ein. Die ganze Röhre ist in ein einziges

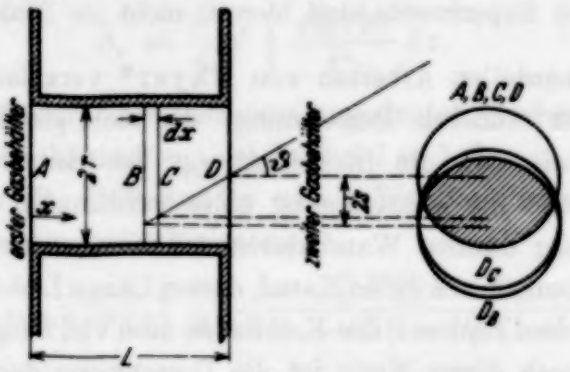


Fig. 1. A = Ausströmungsöffnung; D = Einströmungsöffnung; D_B und D_C sind die Projektionen des Kreises D auf die Flächen der Kreise B und C in der Richtung ϑ.

ringförmiges Wandelement zusammengeschrumpft, und auf diesem Element ist überall die Dichte gleich groß, nämlich $\nu_1/2$, in Übereinstimmung mit (1) und (2).

Die Berechnung der räumlichen Verteilung der einströmenden Moleküle gestaltet sich nun folgendermaßen (vgl. Fig. 1).

Denken wir uns die beiden Gasbehälter und die Röhre erst homogen mit Molekülen gefüllt, so leuchtet es ein, daß nur der schraffierte Teil $R(s)$ des Kreises B in der Richtung ϑ Moleküle passieren läßt, die direkt durch den Kreis D in den zweiten Behälter einströmen. Die Anzahl dieser Moleküle pro Sekunde ist

$$P \cos \vartheta \, d\omega \cdot R(s), \tag{3}$$

P ist eine Konstante und $d\omega$ ist der elementare Raumwinkel in der Richtung ϑ.

$$R(s) = 2r^2 \arccos \frac{s}{r} - 2s\sqrt{r^2 - s^2}. \tag{4}$$

In gleicher Weise passieren pro Sekunde

$$P \cos \vartheta \, d\omega \cdot R(s + ds), \tag{5}$$

Moleküle die beiden Kreise C und D in der Richtung ϑ. Die Differenz der Zahlen (5) und (3) entspricht also der Anzahl Moleküle, die pro Sekunde das ringförmige Wandelement der Röhre zwischen den Kreisen B und C verläßt und in der Richtung ϑ direkt durch den Kreis D geht. Diese Anzahl ist also

$$P \cos\vartheta \, d\omega \frac{d\,R(s)}{ds} ds = P \cos\vartheta \, d\omega \cdot -4\sqrt{r^2 - s^2}\, ds, \tag{6}$$

wie sich durch Differentiation von (4) leicht bestätigen läßt.

Betrachten wir jetzt den stationären Strömungszustand, so müssen wir bei der Berechnung der Gesamtzahl der in einer bestimmten Richtung in den zweiten Behälter eintretenden Moleküle zwei Fälle unterscheiden: erstens $\operatorname{tg}\vartheta < 2r/L$, d. h. auch die Ausströmungsöffnung trägt zu dieser Zahl bei, und zweitens $\operatorname{tg}\vartheta > 2r/L$, d. h. diese Öffnung trägt nicht bei.

1. Für die Wand der Röhre ist $P = g(x)/\pi$ und für die Ausströmungsöffnung ist $P = \nu_1/\pi$. Für die gesuchte Gesamtzahl der in der Richtung $\vartheta, d\omega$ einströmenden Moleküle ergibt sich also nach (1) und (6)

$$\left.\begin{aligned} k(\vartheta)\, d\omega = \frac{\nu_1}{\pi} \cos\vartheta \, d\omega \int_{x=0}^{x=L} -4\sqrt{r^2 - s^2} \left\{\alpha + (1-2\alpha)\frac{L-x}{L}\right\} ds \\ + \frac{\nu_1}{\pi} \cos\vartheta \, d\omega \cdot R(s)_{x=0} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

oder nach Ausführung der Integration und Verwendung von (4)

$$\left.\begin{aligned} k(\vartheta)\, d\omega = \frac{\nu_1}{\pi} \cdot \cos\vartheta \, d\omega \cdot \pi r^2 \left[1 - \frac{2}{\pi}(1-\alpha)(\arcsin p + p\sqrt{1-p^2})\right. \\ \left. + \frac{4}{3\pi}(1-2\alpha)\frac{1-\sqrt{1-p^2}^3}{p}\right] \text{ mit } \alpha \text{ nach (2) und } p = \frac{L \operatorname{tg}\vartheta}{2r} \leqq 1. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$$2. \quad k(\vartheta)\, d\omega = \frac{\nu_1}{\pi} \cos\vartheta \, d\omega \int_{x=L-\frac{2r}{\operatorname{tg}\vartheta}}^{x=L} -4\sqrt{s^2 - r^2} \left\{\alpha + (1-2\alpha)\frac{L-x}{L}\right\} ds \tag{9}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} k(\vartheta)\, d\omega = \frac{\nu_1}{\pi} \cdot \cos\vartheta \, d\omega \cdot \pi r^2 \left[\alpha + \frac{4}{3\pi} \cdot \frac{1-2\alpha}{p}\right] \\ \text{mit } \alpha \text{ nach (2) und } p = \frac{L \operatorname{tg}\vartheta}{2r} \geqq 1. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die Klammerausdrücke der Formeln (8) und (10) wollen wir mit T bezeichnen. Man überzeugt sich leicht, daß für $p = 1$ (8) und (10) das gleiche T ergeben und daß für $p = 0$, d. h. sowohl für $\operatorname{tg}\vartheta = 0$, $\vartheta = 0^0$ wie für $L/r = 0$ $T = 1$ ist, wie auch a priori zu erwarten.

Ich habe die numerische Berechnung für den Fall $2r = L$ durchgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle.

ϑ	T	ϑ	T	ϑ	T
0°	1,0000	35°	0,5835	70°	0,3221
5	0,9444	40	0,5183	75	0,3011
10	0,8882	45	0,4611	80	0,2811
15	0,8310	50	0,4259	85	0,2617
20	0,7721	55	0,3956	90	0,2426
25	0,7114	60	0,3687		
30	0,6483	65	0,3445		

Die Werte dieser Tabelle habe ich dadurch verifizieren können, daß ich durch Integration von $k(\vartheta)\,d\omega$ die Anzahl der Moleküle bestimmte, die pro Sekunde bei der stationären Strömung insgesamt in den zweiten Behälter einströmt.

$$\left.\begin{aligned} K &= \iint k(\vartheta)\,d\omega = \pi r^2 \cdot \nu_1 \iint T\cos\vartheta\,\frac{d\omega}{\pi} \\ &= \pi r^2 \cdot \nu_1 \int_0^{\pi/2} 2\,T\cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta = \pi r^2 \cdot \nu_1 \int_0^{\pi/2} T\sin 2\vartheta\,d\vartheta. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Das letzte Integral ergab unter Benutzung der T-Werte für 0, 15 30, 45, 60, 75 und 90° aus der Tabelle und Anwendung der Simpsonschen Quadratur den Wert 0,512, während ich früher [vgl. Diss. Formel (163) und vierte Kolonne der Tabelle XIII, Physica l. c. Formel (1) und Tabelle IV] auf direkterem Wege

$$K = 0{,}5136 \cdot \pi r^2 \cdot \nu_1 \quad (12)$$

gefunden habe. Die Übereinstimmung ist also sehr gut.

Wenden wir uns wieder den Werten aus der Tabelle zu, so sieht man, daß für ein ϑ von 5, 10 und 15° schon eine Abweichung von etwa 6, 11 und 17% vom Kosinusgesetz eintritt. Diese vom Kosinusgesetz abweichende Strahlformung wird durch Fig. 2 verdeutlicht. Man beachte besonders die scharfe Spitze des Strahles [für $\vartheta = 0$ ist $d(T\cos\vartheta)/d\vartheta = -L/(\pi r)$], die eine Darstellung des zentralen Teiles durch eine Potenz von $\cos\vartheta$ (bei verschwindend kleiner Einströmungsöffnung) prinzipiell unmöglich macht.

In den schon genannten Arbeiten ist gezeigt, daß die Einfallsdichte $g(x)$ sich auch bei langen Röhren ($L \gg r$) diskontinuierlich an die Einfallsdichte $\nu_2 = 0$ im Einströmungsgefäß anschließt. Vielleicht kann man daher auch in diesem Falle einen Strahl mit scharfer Spitze erwarten.

Meine Resultate stimmen nicht mit den Mayerschen überein. In seiner zweiten Arbeit gibt er die Resultate für eine Röhre mit Messingwand und mit den Abmessungen $L = 0{,}03$ cm und $2r = 0{,}031$ cm (vgl. zweiter Versuch der Tabelle 3 mit der gestrichelten Kurve der Fig. 5 und den Versuch der Tabelle 4 mit der Fig. 6). Aus seinen Daten läßt sich leicht berechnen, daß bei einer freien Weglänge von etwa 1 cm und einem $\vartheta = 36^0$

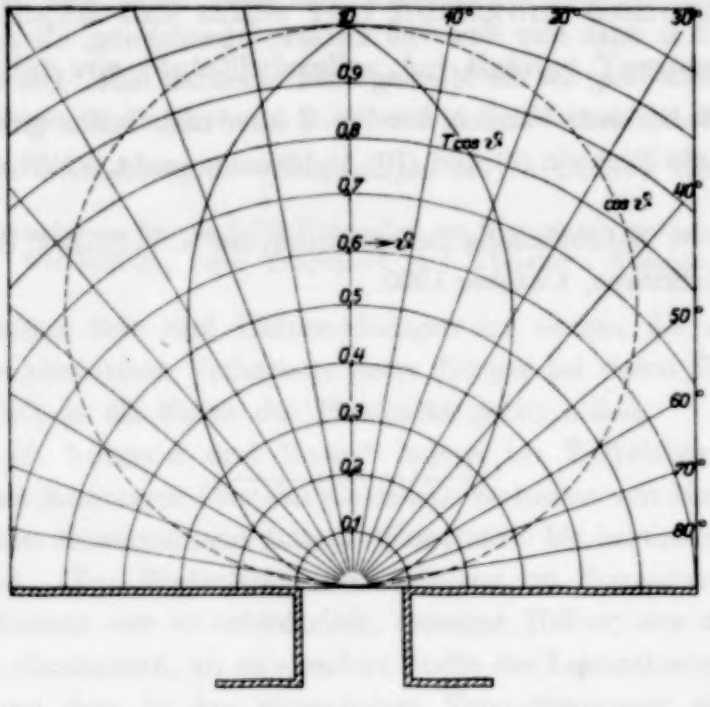


Fig. 2. Die Einströmung nach dem Kosinusgesetz und nach den Formeln (8) und (10).

noch gar keine Abweichung vom Kosinusgesetz gefunden wurde, während nach der Tabelle dieser Arbeit eine Abweichung von etwa 42% eintreten sollte.

Bei Abwesenheit von Versuchsfehlern läßt sich die Mayersche Bestätigung des Kosinusgesetzes für die Einströmung aus seiner Röhre mit $L \approx 2r$ nur verstehen unter der Voraussetzung einer spiegelnden Reflexion von allen Molekülen an der makroskopisch betrachteten Messingwand, während meiner Rechnung die diffuse Zerstreuung an der Wand nach dem Kosinusgesetz zugrunde gelegt ist. Diese diffuse Zerstreuung ist in den bekannten Arbeiten von Knudsen* und Gaede**, sowie vor kurzem vom Verfasser*** für verschiedene Gase und eine Glaswand geprüft. Ob

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **28**, 75, 1909; **35**, 389, 1911.
** W. Gaede, ebenda **41**, 289, 1913.
*** Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit in den Annalen der Physik.

diese diffuse Zerstreuung auch bei der Strömung durch eine Messingröhre eintritt, ist zurzeit noch nicht bekannt, sondern kann nur für wahrscheinlich gehalten werden.

Mit der gleichen Röhre und bei höherem Druck (mittlere freie Weglänge etwa gleich 0,03 cm $\approx 2r$) fand Mayer nach einer abgeänderten Meßmethode wohl eine Abweichung (l. c. Fig. 6). Aus seinen Daten läßt sich bei $\vartheta = 36^0$ eine Abweichung von etwa 15% vom Kosinusgesetz berechnen, d. h. auch hier eine viel kleinere Abweichung, als sich nach der diffusen Zerstreuung an der Messingwand erwarten läßt. Die mittlere freie Weglänge ist bei dem Versuch der Fig. 6 aber nicht mehr groß gegen $2r$, so daß hier die Formeln (8) und (10) nicht mehr exakt erfüllt sein werden.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Oktober 1930.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XII.

Plastizität von Metallkristallen bei tiefsten Temperaturen.

Von **W. Meissner, M. Polanyi** und **E. Schmid** in Berlin-Charlottenburg-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1930.)

Dehnungsversuche an Zn- und Cd-Kristallen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums. Vorrichtung zum Transport und Abhebern flüssigen Heliums.

Seit einiger Zeit sind Untersuchungen im Gange, die durch Beobachtung des plastischen Verhaltens fester Körper bei tiefen Temperaturen einen Einblick in die Natur der Plastizität geben sollen.

Polanyi, Schmid und Boas* hatten im Kältelaboratorium der Reichsanstalt Messungen über das plastische Verhalten von Metallkristallen mit Hilfe von flüssigem und festem Wasserstoff bis herunter zu 12° abs. durchgeführt. Zur Fortsetzung der Arbeiten im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums war es erforderlich, flüssiges Helium aus dem Heliumverflüssiger abzuhebern, an eine andere Stelle des Laboratoriums zu transportieren und dort in den eigentlichen Versuchsapparat überzuhebern, da die Messungen im Heliumverflüssiger selbst nicht angestellt werden konnten. Ferner mußte ein neuer, für die Versuche geeigneter Versuchsapparat entworfen werden.

A. Ergebnisse der Messungen (M. Polanyi und E. Schmid).

Die bisher mitgeteilten Arbeiten hatten ergeben, daß die Plastizität von Metallkristallen bis zur Temperatur des siedenden Wasserstoffs (20° abs.) erhalten bleibt. Es tritt lediglich eine Erhöhung der Schubfestigkeit ein, die aber bei den untersuchten Metallen, Zn und Cd, äußerstenfalls das Doppelte des Zimmertemperaturwertes erreicht.

Als wesentlich temperaturabhängig erweist sich dagegen die Verfestigung, und zwar, wie wir angenommen haben, deswegen, weil ihr

* M. Polanyi u. E. Schmid, Die Naturwissensch. **17**, 301, 1929; M. Polanyi Metallwirtschaft **9**, Heft 26, 1930; W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **57**, 575, 1929; **61**, 767, 1930.

stets die bekanntlich stark temperaturabhängige Erholung entgegenwirkt; je schneller die Erholung während der Dehnung vor sich geht, um so geringer fällt die Verfestigung aus.

Die Erholung erschien uns bisher als ein Vorgang, der lediglich durch Wärmeschwankungen verursacht ist. Diese Auffassung bedarf zwar, wie wir sehen werden, vielleicht einer vom grundsätzlichen Standpunkt aus bedeutsamen Ergänzung, für den hauptsächlichen Teil der Erscheinungen trifft sie jedoch sicher zu. Zwei Befunde sind es namentlich, die man so verstehen kann: 1. Bei Abkühlung wächst die Steilheit der Dehnungskurven (Verfestigungskoeffizient) zunächst stark an, bis man in das Gebiet so tiefer Temperaturen gelangt, daß die Erholung unmerklich wird. Dort wird der Verfestigungskoeffizient temperaturkonstant. 2. Da die Erholung mit begrenzter Geschwindigkeit fortschreitet, ist auch die Verminderung der Verfestigung, die sie verursacht, um so stärker, je langsamer die Reckung vor sich geht. Die Zunahme der Verfestigung bei wachsender Reckungsgeschwindigkeit ist also ein Maß der Erholung, und es erklärt sich daher, daß bei tiefen Temperaturen die Verfestigungskurven sich auch als von der Geschwindigkeit unabhängig erweisen.

Unsere neuen Versuche, die wieder mit Zn- und Cd-Kristallen ausgeführt wurden, haben ergeben, daß die Plastizität der Kristalle bei kaum veränderter Schubfestigkeit auch bei Abkühlung unter 20° abs. bis auf 1° abs. erhalten bleibt* (vgl. Tabelle 1). Auch das Verfestigungsvermögen entsprach der früheren Extrapolation. Aus den in Fig. 1 und 2 gezeigten

Tabelle 1.

Streckgrenze eines Zn- *und* Cd-*Kristalls bei tiefsten Temperaturen.*

Temperatur abs.	Streckgrenze in g/mm²	
	Zn-Kristall	Cd-Kristall
20°	695	150, 160
12	656, 760	130
4,2	450	140
1,2	< 700	< 230

* Da die Atomwärme der untersuchten Kristalle bei 1° abs. nur mehr 0,00003 beträgt, könnte das Bedenken auftauchen, daß die Ergebnisse durch die Temperaturerhöhung, welche von der Reckung herrührt, irgendwie gefälscht seien. Das ist jedoch bei Kristallen, die in ein siedendes Flüssigkeitsbad eintauchen, nicht möglich, weil die Oberfläche stets die richtige Temperatur haben muß. Auch kann sich das Innere bei den Dehnungsgeschwindigkeiten, die wir benutzt haben, nicht überhitzen. Die pro Sekunde im Draht entstehende Wärmemenge von etwa 10^{-3} cal wird schon durch einen Temperaturunterschied von $^1/_{30\,000}$ °C abgeführt.

Kurven ersieht man, daß in dem Bereich zwischen 20 und 1° abs. keine Änderung des Verfestigungskoeffizienten bemerkbar ist. Sowohl der Vergleich von Dehnungskurven verschiedener Stücke desselben Kristalls, als auch Änderung der Temperatur während der Dehnung eines Kristallstücks haben dies erwiesen.

Aus den Versuchen letzterer Art kann man auch in empfindlicher Weise den Einfluß der Temperatur auf die Streckgrenze gedehnter Kristalle ablesen. Bei Unterbrechung der Dehnung und Abkühlung von

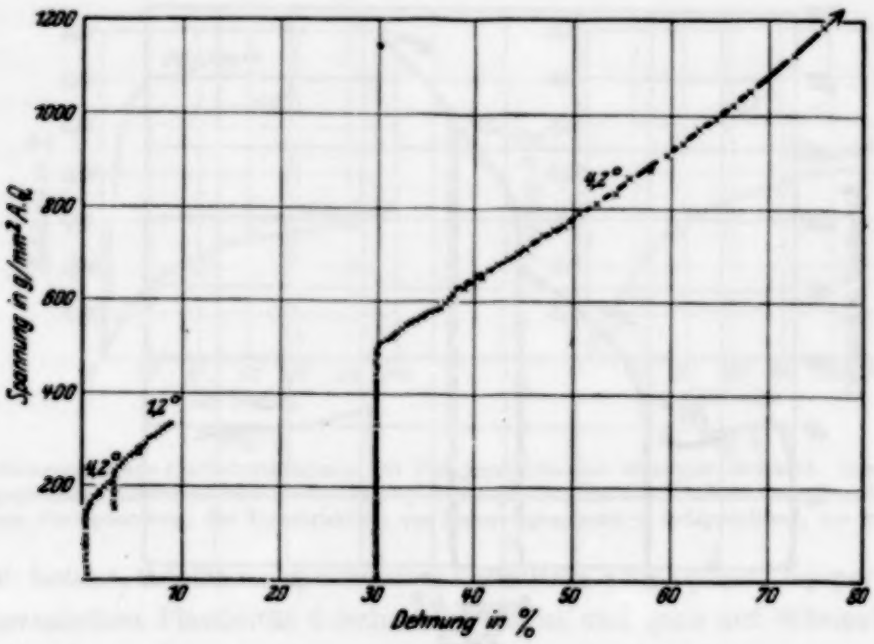


Fig. 1.

Dehnungskurve eines Cadmiumkristalls bei Temperaturen des flüssigen Heliums. Zuerst bei 4,2°, dann bei 1,2° gedehnt. Bei der Wiedererwärmung von 1,2° auf 4,2° trat durch eine Störung eine ruckartige Dehnung bis auf 30% auf. Der Versuch mußte nach 76% *Dehnung* abgebrochen werden, ohne daß der Kristall zerrissen war. Maß des Verfestigungskoeffizienten ist die Neigung der Kurve.

20 auf 12° oder von 4 auf 1° zeigt sich bei Fortsetzung der Reckung, daß die Spannung deutlich ein wenig ($\sim 10\%$) über den zuletzt erreichten Betrag erhöht werden muß, um Weiterdehnung zu bewirken. Dieser Effekt erscheint sehr merkwürdig, da der Einfluß einer Abkühlung von 4 auf 1° auf die Dichte und die elastischen Eigenschaften verschwindend klein ist.

In ganz anderer Größenordnung, als dieser auch bei tiefsten Abkühlungen noch vorhandene Temperatureffekt, beeinflußt die bei Erwärmung auf höhere Temperaturen eintretende Erholung die Plastizität. Sehr ausgeprägt sieht man das beispielsweise bei dem in Fig. 2 dargestellten

Versuch an Cadmium, wo die hohe, durch Reckung bei tiefen Temperaturen erzielte Festigkeit durch Erwärmung auf Zimmertemperatur fast völlig beseitigt wird.

Die bisher berichteten Ergebnisse haben sämtlich das Bild bestätigt, das durch die früheren bei Wasserstofftemperatur ausgeführten Versuche nahegelegt war. Nun muß noch auf die bereits angedeutete Abweichung von diesem Bilde hingewiesen werden. Sie besteht in einer zwar geringfügigen, aber bei einzelnen Kristallen stets wiederkehrenden Fließ-

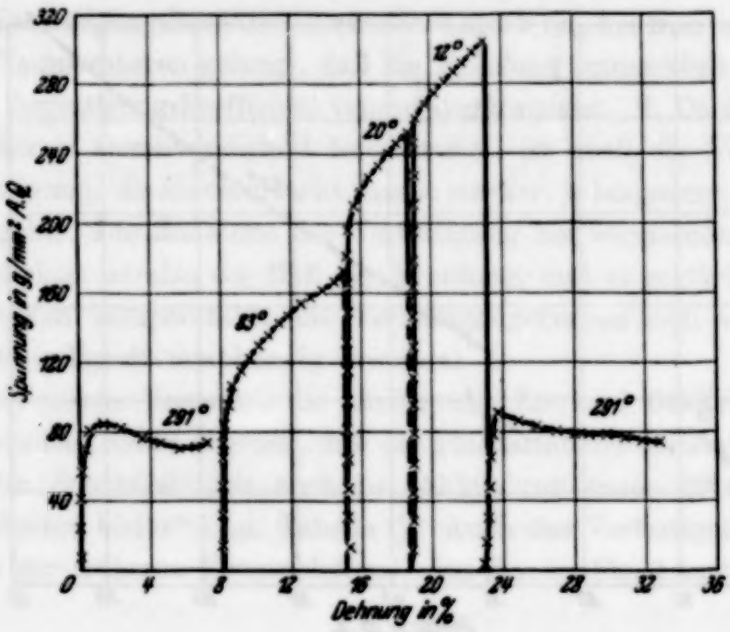


Fig. 2.
Variation der Temperatur zwischen 291° und 12° abs. bei der Dehnung eines Cd-Kristalls. Übereinstimmende Verfestigungskoeffizienten bei 20° und 12°.

erscheinung, die auch bei den Heliumtemperaturen noch beobachtet werden konnte. Die Fig. 3 und 4 zeigen einige Fließkurven von Cd bei 4,2 und 1,2°. Wir teilen hier diesen Befund mit, obwohl es noch zweifelhaft ist, ob diese Erscheinung nicht durch sonst unfühlbar gebliebene Erschütterungen bedingt ist, was noch eingehend zu prüfen sein wird. Sollte das nicht der Fall sein, so würde das plastische Fließen noch bei tiefsten Temperaturen einen allmählichen Verlauf haben. Es würde also stets eine geringe Geschwindigkeitsabhängigkeit übrigbleiben, die nicht durch Wärmeschwankungen bedingt und daher im Grenzfalle tiefster Temperaturen auch unabhängig von der Temperatur wäre.

Als Kernfrage der Plastizität erscheint zurzeit die nach der Ursache des niedrigen Wertes der Schubfestigkeit, die 1000mal kleiner ist als die

„theoretische Schubfestigkeit", deren Größe bei etwa 300 kg/mm² zu erwarten wäre*. Die Versuche bei Heliumtemperatur bestätigen es, daß man die niedrige Schubfestigkeit nicht durch Wärmeschwankungen erklären kann; sie nötigen zur Annahme, daß der plastische Vorgang auch beim absoluten Nullpunkt bei gleich geringen Spannungen eingeleitet werden könnte, wie bei Raumtemperatur, daß er also im wesentlichen ein athermischer Vorgang ist.

Über die Größe des Wirkungsbereichs der athermischen Plastizität sollen uns zukünftige systematische Versuche belehren. Einstweilen sei

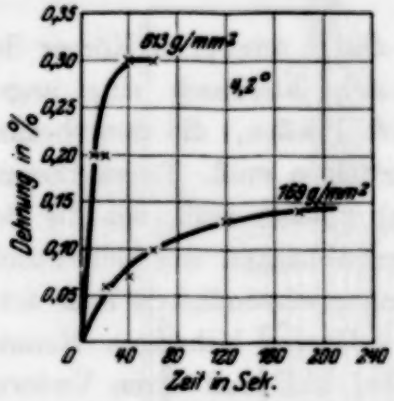


Fig. 3.

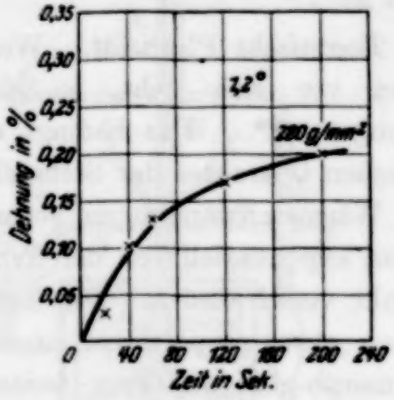


Fig. 4.

Fließkurven eines Cadmiumkristalls bei Temperaturen des flüssigen Heliums. Die den Kurven beigegebenen Zahlen stellen die Spannungswerte am Beginn des Fließens dar. Durch das Fließen nimmt die Spannung, der Konstruktion des Dehnungsapparates entsprechend, um etwa 1% ab.

nur betont, daß das plastische Verhalten amorpher Körper von der athermischen Plastizität durchaus abweicht und ganz auf Wärmebewegung zu beruhen scheint.

Wir gelangen zu folgendem Überblick:

1. *Athermische Plastizität* kommt bei Kristallen vor (bei tiefen Temperaturen untersuchte Beispiele, Zink- und Cadmiumkristalle). Die Verformung tritt bei niedrigen Spannungen ein, die etwa $^1/_{1000}$ der „theoretischen" Schubfestigkeit betragen. Dieses Verhalten bleibt bis zu den tiefsten Temperaturen unverändert. Die athermische Verformung führt zur Verfestigung, welche die Tragfähigkeit um mehr als das Hundertfache erhöhen und damit in die Nähe der „theoretischen" Festigkeit bringen kann.

Der Verlauf der bei tiefsten Temperaturen aufgenommenen Dehnungskurven ändert sich mit der Temperatur in kaum merklichem Maße. Immerhin betrug der Spannungsanstieg bei Übergang von 1,2 auf 4,2° noch etwa 10%. Auch der Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit ist bei

* Siehe Anm. S. 477.

diesen Temperaturen fast Null. Nur mit sehr empfindlichen Methoden läßt sich eine gewisse Zeitabhängigkeit der Verformung nachweisen, die aber vielleicht auf Störungen beruht. Die Erklärung der athermischen Plastizität liegt noch im Dunkeln. Wenn sich der zuletzt erwähnte allmähliche Verlauf bei tiefsten Temperaturen bestätigt, so würde hierdurch das athermische Fließen in die Klasse der zeitlich verlaufenden und dennoch temperaturunabhängigen Vorgänge eingereiht werden, deren klassisches Beispiel die Radioaktivität ist und deren mögliches Vorhandensein im Gebiet molekularer Umwandlungen in den letzten Jahren häufig diskutiert worden ist*.

2. *Thermische Plastizität.* Wenn in einem amorphen Körper Selbstdiffusion vor sich geht, so gleicht sich hierdurch eine angelegte Spannung aus**. Das bedingt eine Art Fließen, die dem bekannten thermischen Charakter der Selbstdiffusion folgen muß. Dieses thermische (durch Wärmeschwankungen verursachte) Fließen muß, wie die Selbstdiffusion, exponentiell von der Temperatur abhängen und beim absoluten Nullpunkt verschwinden. Die Verformungsgeschwindigkeit muß der Anspannung etwa proportional ansteigen. Unsere bisherigen Kenntnisse über amorph-glasige Körper weisen darauf hin, daß deren Verformung lediglich thermischer Art ist.

3. *Athermische Plastizität und überlagerte (thermische) Entfestigung.* Die partielle Zerstörung des Kristallbaues, die bei Verformung eintritt, bringt das plastische Verhalten der Kristalle jenem der amorphen Körper näher. Bei tiefen Temperaturen äußert sich das in dem starken Aufrücken der Schubfestigkeit mit fortschreitender Deformation. Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Mittelstellung für das ganze Verhalten deformierter kristalliner Materie kennzeichnend. Einer im Grunde genommen athermischen und mit Verfestigung einhergehenden Verformung wirkt entgegen die thermisch bedingte Entfestigung (Erholung oder auch Rekristallisation), derzufolge die Dehnungskurven von Temperatur und Geschwindigkeit erheblich abhängig werden***.

---

* M. Polanyi u. E. Wigner, ZS. f. phys. Chem. **139**, 441, 1928 (Haber-Band); R. M. Langer, Phys. Rev. **34**, 92, 1929; M. Born u. J. Franck, Gött. Nachr. 1930, S. 77; vgl. auch Die Naturwissensch. **17**, 309, 1929.

** R. Becker, Phys. ZS. **26**, 919, 1926.

*** Nähert sich bei weiterer Temperatursteigerung die Entfestigungsgeschwindigkeit der Verfestigungsgeschwindigkeit, so tritt die Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Dehnungskurve wieder mehr und mehr zurück. Den Grenzfall stellt verfestigungsfreie Dehnung mit konstanter Schubfestigkeit des Translationssystems dar (W. Boas u. E. Schmid, l. c.)

B. Die Mittel zur Durchführung der Versuche (W. Meissner).

Das Abhebern des flüssigen Heliums aus dem Verflüssiger, das im Leidener Kältelaboratorium schon seit einiger Zeit durchgeführt wird*, und das Überhebern in den Versuchsapparat bedarf besonderer Vorkehrungen, da die Verdampfungswärme des flüssigen Heliums nur etwa

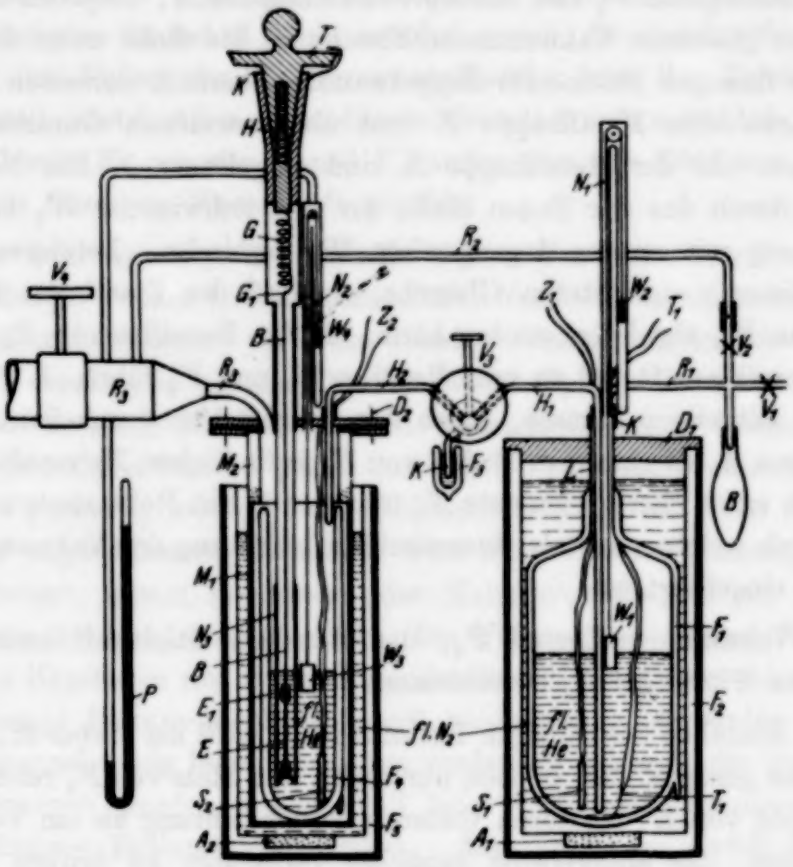


Fig. 5. Schema der Versuchseinrichtung.

0,6 cal/cm³ beträgt. Die Vorkehrungen zum Überhebern müssen danach derartige sein, daß beim Überhebern von flüssigem Stickstoff weniger als 1,2% desselben verdampfen, da andernfalls beim Überhebern des flüssigen Heliums das gesamte flüssige Helium schon in Dampf verwandelt wird. Die im folgenden beschriebenen Einrichtungen sind andersartige als die Leidener, entsprechend dem andersartigen Bau des Verflüssigers selbst und der Versuchsapparate.

Fig. 5 stellt das gesamte Schema der Versuchseinrichtung dar. Fig. 6 ist die Reproduktion einer photographischen Aufnahme derselben. In

* H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 50, 1924, S. 6.

Fig. 5 ist links der eigentliche Versuchsapparat zur Bestimmung der Plastizität dargestellt, rechts das Vorratsgefäß für flüssiges Helium mit den dazu gehörigen Nebenapparaten. Das vorrätige flüssige Helium befindet sich in einer gläsernen, innen verkupferten Vakuummantelflasche F_1, die von einem mit flüssigem Stickstoff gefülltem, zylindrischen, metallenen Vakuummantelgefäß F_2 mit Adsorptionskohlegefäß A_1 umgeben ist. Der Hals L der gläsernen Vakuummantelflasche ist bis dicht unter der Oberfläche des flüssigen Stickstoffs doppelwandig, oberhalb derselben einfach. Er ist durch eine Metallkappe K und übergestreiftem Gummischlauch abgedichtet. In der Metallkappe K sind eingelötet: 1. Ein Neusilberrohr N_1, durch das der Faden läuft, der den Schwimmer W_1 über eine Rolle hinweg mit seinem Gegengewicht W_2 verbindet. Letzteres bewegt sich in einem aufgekitteten Glasrohr, so daß der Stand des flüssigen Heliums an W_2 abgelesen werden kann. 2. Ein Neusilberrohr R_1, das zu einer Gummiblase B und zu zwei Ventilen V_1 und V_2 führt. 3. Ein Neusilberrohr mit einem Flansch, durch den, abgedichtet durch Paraffin, die Zuführungen Z_1 zu einer am Boden von F_1 befindlichen Heizspule S_1 und die Drähte eines Thermoelements T_1 führen. 4. Ein Rohransatz aus Neusilber, durch welchen mittels Gummischlauchdichtung der Vakuummantelheber H_1 eingeführt ist.

Das Vakuummantelgefäß F_2, das flüssigen Stickstoff enthält, ist durch einen Filzdeckel D_1 verschlossen.

Beim Einfüllen des flüssigen Heliums in F_1 wird der Heber H_1 so weit in die Höhe gezogen, daß er eben nur durch den Hals von F_1 reicht. Das andere Ende von H_1 ist durch Gummischlauchdichtung an ein Ventil V_3 angeschlossen, das andererseits zunächst verbunden zu denken ist mit einem Heber H_2, der in den Heliumverflüssiger hineinführt. Das Ventil V_3 ist ähnlich gebaut wie die früher beschriebenen Absperrventile für flüssige Luft und flüssigen Wasserstoff*. Während aber die früher benutzten Ventile nur durch eine Umhüllung mit Seidenzupf gegen Kälteverluste geschützt waren, besitzen die zum Überhebern von flüssigem Helium verwendeten Ventile einen Vakuummantel mit metallenen Wänden. Von diesem Vakuummantel aus, dessen Wandung seinerseits noch mit Seidenzupf umgeben ist, führt ein Kupferrohr K (Fig. 5) zu einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten, kleinen Vakuummantelgefäß F_3. Dieses Ansatzrohr

* W. Meissner, Artikel: Erzeugung tiefer Temperaturen und Gasverflüssigung, Handbuch der Physik von Geiger u. Scheel, Bd. XI, S. 334. Berlin, Verlag J. Springer, 1927.

enthält Adsorptionskohle, so daß im Vakuummantel ein hohes Vakuum entsteht. Außerdem wird durch das Ansatzrohr hindurch der Metallmantel des Ventils nahezu bis zur Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, so daß die Verluste, die im Ventil durch Zustrahlung von Wärme entstehen, weitgehend herabgesetzt werden. Aus den früher angestellten Rechnungen über diese Verluste* geht hervor, daß sie bei Kühlung des äußeren Mantels mit flüssigem Stickstoff klein werden gegen die durch Wärmeleitung entlang des Halses der Vakuummantelflasche bzw. der Zuleitungsrohre zum Ventil entstehenden. Aus diesem Grunde wurde sowohl die Vakuummantelflasche F_1 wie das Ventil V_3 außen nur mit flüssigem Stickstoff, nicht mit flüssigem Wasserstoff gekühlt.

Vor dem Ansetzen des Gefäßes F_1 an den Heliumverflüssiger wird etwas flüssiger Wasserstoff in F_1 eingefüllt. Nach dem Ansetzen an Ventil V_3 des Heliumverflüssigers wird der flüssige Wasserstoff mittels der Heizspule S_1 verdampft, bis das Thermoelement T_1 eine Temperatur anzeigt, die etwas oberhalb der des flüssigen Wasserstoffs liegt. Sodann wird F_1 bei geschlossenem Ventil V_3 über das Ventil V_1 hinweg evakuiert und über Ventil V_2 hinweg mittels Gummischlauchdichtung an einen Heliumgasbehälter angeschlossen. Nunmehr wird über Ventil V_3 flüssiges Helium übergehebert, indem im Innern des Heliumverflüssigers ein Überdruck von etwa 0,2 Atm. erzeugt wird. Die Vakuummantelheber H_1 und H_2 besitzen Kapillaren mit einem Innendurchmesser von etwa 2,5 mm, damit das flüssige Helium möglichst rasch hindurchgeleitet werden kann und so prozentual wenig beim Überleiten verdampft. Durch die geschilderten Vorkehrungen wurde erreicht, daß beim Überhebern weniger als 50% des flüssigen Heliums verdampfen. Man erhält im Gefäß F_1 mit der Heliumverflüssigungsanlage des Kältelaboratoriums etwa 1,5 bis 2 Liter flüssiges Helium pro Stunde. Das Gefäß F_1 faßt bis zu 2,5 Liter flüssiges Helium. Es verdampfen in ihm nur etwa 30 cm³ flüssiges Helium pro Stunde, so daß man das flüssige Helium in ihm viele Stunden lang aufbewahren kann.

Ist das Gefäß F_1 bis zur gewünschten Höhe mit flüssigem Helium gefüllt, so wird es mit einem besondersartigen Kurbeltisch unter 45° gegen die Horizontale von dem Ventil V_3 so weit weg gekurbelt, daß die Gummischlauchverbindung zwischen V_3 und H_1 abgeklemmt und sodann von V_3 gelöst werden kann. Nunmehr kann das Gefäß mit flüssigem Helium

* W. Meissner u. B. Voigt, ZS. f. d. ges. Kälte-Ind. **37**, 31. Heft, S. 1–8, 1930.

bei geschlossenen Ventilen V_1 und V_2 an eine andere Stelle transportiert werden. Während des Transports sammelt sich das verdampfte Helium in der Gummiblase B an.

Natürlich kann man statt der Vorratsflasche F_1 an den Heliumverflüssiger auch direkt das Gefäß mit flüssigem Helium anschließen, in dem die Versuche angestellt werden sollen. Ein solches Verfahren ist in letzter Zeit für andere Versuche auch angewendet worden, weil dabei das Überhebern von flüssigem Helium nur einmal nötig ist. Im vorliegenden Falle war es aber wegen der anzustellenden Versuche erwünscht, das flüssige Helium in einen anderen Raum zu transportieren und dort in den Versuchsapparat überzuhebern.

In den eigentlichen, in Fig. 5 links dargestellten Versuchsapparat führt nun ein Heber H_2, der an seinem Ende ein genau gleiches Ventil V_3 trägt, wie der aus dem Heliumverflüssiger herausführende Heber. Zum Ansetzen des Vorratsgefäßes F_1 an das Ventil V_3 des Versuchsapparates wird zunächst der Heber H_1 bis zum Boden des Gefäßes F_1 hinuntergeschoben, sodann die Gummischlauchverbindung bei noch zugeklemmtem Gummischlauch mit V_3 hergestellt und das Innere des Versuchsapparates, das wieder mit flüssigem Wasserstoff vorgekühlt wird, bei geöffnetem Ventil V_3 evakuiert. Sodann wird V_3 geschlossen. Die Schlauchklemme wird von der Schlauchverbindung mit H_1 gelöst und das Vorratsgefäß mittels der besondersartigen Kurbelvorrichtung unter 45° an V_3 herangekurbelt, bis der Heber H_1 ganz in das Ansatzrohr von V_3 eingeführt ist. Nunmehr kann das Überhebern des flüssigen Heliums aus F_1 in den Versuchsapparat durch Öffnen des Ventils V_3 erfolgen. Das Innere von F_1 wird außerdem über Ventil V_2 hinweg durch die Leitung R_2 mit dem Rohr R_3 verbunden, durch welches der Heliumdampf aus dem Innern des Versuchsapparats über Ventil V_4 zum Heliumgasometer geleitet oder mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgepumpt werden kann.

Der eigentliche Versuchsapparat ist folgendermaßen eingerichtet: Das gläserne, verkupferte Vakuummantelgefäß F_4 für flüssiges Helium befindet sich im Innern eines Neusilbermantels M_1, der oben einen doppelwandigen, evakuierten, unten Nußkohle enthaltenden Ansatz M_2 trägt. M_2 besitzt oben einen Flansch, mit dem unter Zwischenlage einer Gummidichtung der Deckel D_2 verschraubt werden kann. Die Verschraubung erfolgt, wie bei früheren Gelegenheiten von mir angegeben*, unter Zwischenlage von Schraubenfedern. Dieselben bewirken einerseits, daß die Gummi-

* W. Meissner, Ann. d. Phys. 47, 1024, 1915.

dichtung dicht bleibt, und dienen andererseits als Sicherheitsventil für den Fall, daß in F_4 zu großer Überdruck auftritt.

In den Deckel D_2, der aus Holz besteht und mit dünnem Neusilberblech bekleidet ist, sind folgende Rohre eingelötet: 1. Das Rohr R_3, das zum Fortführen bzw. zum Abpumpen des verdampften Heliums dient. 2. Ein Neusilberrohr N_2, durch welches ein Faden führt, der den Schwimmer W_3 mit seinem in einem Glasrohr beweglichen Gegengewicht W_4 über eine Rolle hinweg verbindet. 3. Ein Neusilberrohr mit einem Flansch, aus welchem, durch Paraffin abgedichtet, die Zuführungen Z_2 zur Heizspule S_2 sowie die Drähte eines Thermoelements führen. 4. Ein Neusilberrohr, das zu einem Quecksilbermanometer P zur Messung des Heliumdampfdrucks führt. 5. Ein Neusilberrohransatz mit Gummischlauchdichtung zur Einführung des Hebers H_2. 6. Ein Neusilberrohr N_3, das den eigentlichen Versuchsapparat aufnimmt. Der Mantel M_1 ist bis etwas unterhalb des Vakuummantels M_2 von flüssigem Stickstoff umgeben, der sich in einem metallenen Vakuummantelgefäß F_5 mit Adsorptionskohlegefäß A_2 befindet.

Das Neusilberrohr N_3, das den eigentlichen Versuchsapparat enthält, ist oberhalb des flüssigen Heliums bis zum Deckel soweit abgedreht, als die Festigkeit zuläßt, um die Wärmezufuhr zum flüssigen Helium möglichst gering zu machen. N_3 ist unten offen und besitzt oben unterhalb des Deckels kleine seitliche Öffnungen, so daß das flüssige Helium in ihm ebenso hoch wie in F_4 steht. Am Ende von N_3 ist der auf Plastizität zu prüfende Einkristall E eingespannt, der an seinem oberen Ende eine Einspannvorrichtung E_1 trägt, von der aus ein Draht B durch das Rohr N_3 hindurchführt bis zur Feder G, die dauernd Zimmertemperatur behält. G besitzt am unteren Ende bei G_1 eine Marke, aus deren Verschiebung mittels Kathetometers die Längenänderung von E bestimmt werden kann. Die Feder G kann durch den Teilkopf T mit konischer Abdichtung K mit Hilfe der Schraube H angespannt werden. Aus der Drehung des Teilkopfes T kann die Anspannung der Feder und somit die Zugkraft, die auf E ausgeübt wird, abgelesen werden, in genau derselben Weise, wie dies bereits bei früheren Versuchen von Polanyi und Schmid der Fall war.

Durch Abpumpen des Heliumdampfes mittels einer zum Heliumgasometer führenden Pumpe über Ventil V_4 hinweg konnte der Dampfdruck bis auf 1 mm Quecksilbersäule erniedrigt werden. Die fest verlegte Rohrleitung R_3 hat einen Innendurchmesser von etwa 65 mm.

Auch in dem Gefäß F_4, das etwa $^3/_4$ Liter flüssiges Helium faßt, falls es bis zu $^3/_4$ Höhe gefüllt wird, verdampft das flüssige Helium so wenig, daß man mit einer Füllung mehrere Stunden arbeiten kann.

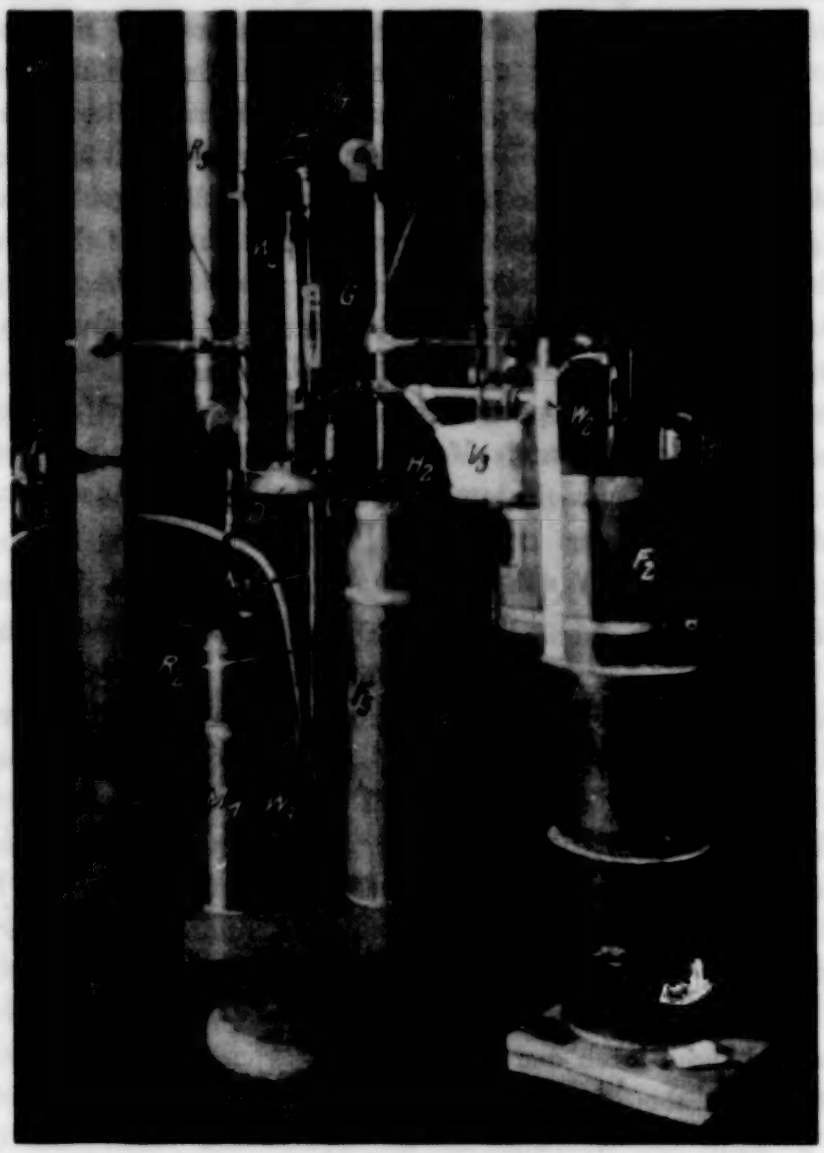


Fig. 6. Versuchsanordnung zur Durchführung von Dehnungsversuchen bei tiefsten Temperaturen.

Nach Beendigung der Versuche wird der Rest des flüssigen Helimus mittels der Heizspulen S_1 und S_2 verdampft. Bei den gesamten Versuchen geht Heliumgas in nennswerter Weise nicht verloren.

In der photographischen Reproduktion Fig. 6 ist: F_2 das Vakuummantelgefäß aus Metall für flüssigen N_2, in dem sich das Vorratsgefäß

für flüssiges Helium befindet. W_2 das Gegengewicht des Schwimmers zur Standanzeige des flüssigen He. V_3 das Ablaßventil. H_2 der Heber für flüssiges He. F_5 das (abgenommene) metallene Vakuummantelgefäß für flüssigen N_2 des Versuchsapparats. M_1 das Metallgefäß, in dem das Gefäß für flüssiges He steckt. D_2 der Deckel dazu, W_3 der Schwimmer, W_4 sein Gegengewicht. N_3 das in flüssiges He eintauchende Neusilberrohr mit dem Einkristall. G die Feder. T der Teilkopf zur Messung der Federspannung. R_3 das Rohr zum Abpumpen des He-Dampfes. R_2 die Verbindung des Vorratsgefäßes für flüssiges Helium mit R_3.

Es wurden für die Versuche etwa 5 Liter flüssiges Helium, für die Versuche mit flüssigem Wasserstoff etwa 36 Liter flüssiger Wasserstoff hergestellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen den ergebensten Dank.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Bemerkung zu unserer Arbeit Intensitätsmessung im Kupferbogen*.

Von **L. S. Ornstein** und **D. Vermeulen** in Utrecht.

(Eingegangen am 25. Oktober 1930.)

In der zitierten Arbeit haben wir die Resultate für das Intensitätsverhältnis des $1\,^2S - 2\,^2P$-Dubletts mitgeteilt, wobei sich bis zu sehr geringen Konzentrationen herunter ein von der Summenregel abweichendes Resultat ergab. Weitere Messungen, die mittels „reiner" Kohlestäbe angestellt wurden, die aber bei genügend langer Exposition die Kupferlinien ergaben, führten zum richtigen Wert (1 : 2) für das genannte Verhältnis. Es liegt hier also keine Abweichung von der Summenregel vor. Unsere Kritik der Deutung des Kupferbogenspektrums durch Nottingham gewinnt hierdurch aber noch mehr an Kraft, da klar hervorgeht, wie stark die Selbstabsorption bei seinen Messungen war.

Utrecht, 16. Oktober 1930.

---

* ZS. f. Phys. **64**, 657, 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitätsmessung für das Multiplett $z^5G - e^5F$.

Von **W. A. M. Dekkers** und **A. A. Kruithof** in Utrecht.

(Eingegangen am 25. Oktober 1930.)

Es wird das Intensitätsverhältnis im Multiplett $z^5G - e^5F$ unter variierten Umständen untersucht, wobei die Abweichung von der Summenregel, wie sie von Ornstein und Bouma gefunden ist, bestätigt wird.

Im Auftrage von Prof. L. S. Ornstein haben wir das Intensitätsverhältnis im $z^5G - e^5F$-Multiplett für Nickel unter verschiedenen Verhältnissen untersucht. Wie von Ornstein und Bouma* gezeigt ist, stimmt die Summenregel im Ni-, Ni^+- und Co-Spektrum für kein einziges Multiplett. Zwar liegen die Abweichungen mehr in einer Richtung, die leicht durch Selbstabsorption zu erklären ist, doch kann diese die Resultate — wie z. B. die vorstehende Bemerkung von Ornstein und Vermeulen zeigt — so fälschen, daß es angebracht schien, wenigstens für ein Multiplett unter verschiedenen Umständen die Messung auszuführen.

Das Nickelmaterial war das gleiche, das auch von Ornstein und Bouma benutzt wurde, und zwar reines granuliertes Nickel von Kahlbaum.

Die Spektren wurden mittels eines Gitterspektroskopes photographiert und die Intensitäten in der üblichen Weise bestimmt.

Die erste Aufnahme wurde erhalten mittels einer Nickelperle auf einem Kohlenstab, der in verdünnter Salpetersäure ausgekocht war; der andere Pol war ein massiver Kohlenstab. Der Strom im Bogen war 0,45 Amp. Weiter wurde ein gebohrter Kohlenstab, in welchem ein Gemisch von 90% Kohle und 10% $NiSO_4$ eingepreßt war, gegenüber einem Kohlenstab und einer Nickel-Zinklegierung mit 25% Nickel verwendet. Diese Verhältnisse wurden so gewählt, weil bei kleinerem Nickelgehalt auch bei längerer Belichtung keine Ni-Linien erschienen.

Die Resultate findet man in der Tabelle 1, wo die erste Spalte die Resultate von Ornstein und Bouma wiedergibt.

---

* L. S. Ornstein u. T. Bouma, Intensity Measurements in the Spectrum of Nickel and Cobalt, Phys. Rev. **36**, 679, 1930.

Tabelle 1.

Linie λ	Stat. Gewicht	Intensitäten			
		Ornstein und Bouma	Nickelperle	10 % $NiSO_4$	25 % Ni, 75 % Zn
4900,97	9 — 11	± 1	—	—	—
4874,803	7 — 9	± 1	—	—	—
4814,59	5 — 7	± 1	—	—	—
4786,541	11 — 11	41	23,8	13	16,4
4756,529	9 — 9	29	14,8	8,2	14,2
4715,757	7 — 7	24,5	9,3	7,0	9,3 *
4714,116	13 — 11	100	100	100	[100]
4686,209	5 — 5	11	3,0	2,7	3,3
4648,656	11 — 9	44	22,9	29,4	30,6
4604,990	9 — 7	25	10,7	19	18,1
4600,364	5 — 3	9,5	3,0	3,5	2,7
4592,532	7 — 5	16	6,3	7,7	5,1

Tabelle 2 gibt die von Bouma gefundenen Resultate sowie die statistischen Gewichte der Niveaus und die Summen der Horizontal- und Vertikalreihen dividiert durch die betreffenden statistischen Gewichte. Wenn die Summenregel gilt, sollen diese letzteren Quotienten einander gleich sein.

Tabelle 2.

Stat. Gewicht	5	7	9	11	13	Summe	Quotient
3	9,5	—	—	—	—	9,5	3,2
5	11	16	—	—	—	27	5,4
7	± 1	24,5	25	—	—	50,5	7,2
9	—	± 1	29	44	—	74	8,2
11	—	—	± 1	41	100	142	12,9
Summe . .	21,5	41,5	55	85	100		
Quotient . .	4,3	5,9	6,1	7,7	7,7		

Die Tabellen 3 und 4 geben eine Zusammenstellung dieser Zahlen für Ornsteins und Boumas und für unsere Messungen.

Tabelle 3.

Stat. Gewicht	Ornstein und Bouma	Nickelperle	10 % $NiSO_4$	25 % Ni, 75 % Zn
3	3,2	1,0	1,2	0,9
5	5,4	1,9	2,1	1,7
7	7,2	2,9	3,7	3,9
9	8,2	4,2	4,2	5,0
11	12,9	11,3	10,3	10,6

* Da die Linie 4714,4 hier unsicher ist, ist die Linie 4715,7 willkürlich gleich 9,3 gesetzt.

Tabelle 4.

Stat. Gewicht	5	7	9	11	13	
—	4,3	5,9	6,1	7,7	7,7	Ornstein und Bouma
—	1,2	2,3	2,8	4,3	7,7	Nickelperle
—	1,2	2,1	3,0	3,9	7,7	10 % $NiSO_4$
—	1,2	2,1	3,6	4,3	7,7	25 % Ni, 75 % Zn

Wie man sieht, stimmen unsere Resultate untereinander überein und weichen von den Resultaten von Ornstein und Bouma ab; aber sie bestätigen doch die Abweichung von der Summenregel, die noch stärker hervortritt. Die Abweichung der beiden Gruppen von Meßreihen liegt in der Richtung, daß bei der von O. und B. eine größere Selbstabsorption wahrscheinlich ist.

Für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, sind wir Herrn Prof. Ornstein zu großem Dank verpflichtet.

Die Gitterkonstante von Quarz.

Von **O. Bergqvist** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Oktober 1930.)

Die Gitterkonstante von Quarz ist in erster und zweiter Ordnung mit den Wellenlängen Cu$K\alpha_1$ und Fe$K\alpha_1$ gemessen. Aus dem Wert in erster Ordnung sind die Gitterkonstantenwerte der höheren Ordnungen berechnet. Eine Korrektionskurve zur Wellenlängenberechnung mit Rücksicht auf die anormale Dispersion ist angegeben.

M. Siegbahn und V. Dolejšek* haben im Jahre 1922 die Gitterkonstante des Quarzes gemessen; dabei wurden die Wellenlängen Cu$K\alpha_1$ = 1537,3 X-E., Fe$K\alpha_1$ = 1932,3 X-E. und Cr$K\alpha_1$ = 2084,84 X-E. verwendet. Als Mittelwert der Gitterkonstante in erster Ordnung bei 18° C erhielten sie

$$\log 2\,d = 3{,}9290750, \quad d_{18} = 4246{,}64 \text{ X-E.}$$

Nachdem die Meßgenauigkeit der Röntgenmessungen in dem Siegbahnschen Institut erheblich gesteigert worden ist und die Wellenlängen mit größerer Präzision neu gemessen sind, schien es wünschenswert, die Gitterkonstante des Quarzes neu zu bestimmen.

Der verwendete Kristall hat die Bezeichnung *qu* 10 und ist von Dr. Steeg und Reuter in Homburg geliefert. Die reflektierende Fläche ist ein Teil einer natürlichen Prismenfläche aus einem Bergkristall. Die Messungen wurden in üblicher Weise mit Doppelaufnahmen mit dem Präzisionstubusspektrometer ausgeführt. Die Apparatur, die Einjustierung und die Meßmethode sind eingehend von A. Larsson beschrieben**. Der Abstand Spalt—Platte war 622,11 mm. Die Spaltbreite betrug 0,02 mm. Die Röntgenröhre wurde mit pulsierendem Gleichstrom betrieben. Die Spannung war etwa 35 kV und die Stromstärke ungefähr 5 mA. Die Expositionszeit auf jeder Seite der Doppelaufnahme variierte von 20 Minuten bis 2 Stunden. Die benutzten Spektrallinien waren Cu$K\alpha_1$ und Fe$K\alpha_1$ in erster und zweiter Ordnung. Eine meßbare Platte in der dritten Ordnung mit Cu$K\alpha_1$ konnte mit einer Expositionszeit von 3 Stunden nicht erhalten werden. Als Wellenlängenwerte für Cu$K\alpha_1$ und Fe$K\alpha_1$ sind 1537,396 und 1932,076 X-E. angenommen***.

---

* M. Siegbahn u. V. Dolejšek, ZS. f. Phys. **10**, 166, 1922.

** A. Larsson, Phil. Mag. (7) **3**, 1136, 1927; ZS. f. Phys. **41**, 507, 1927.

*** M. Siegbahn, K. Svenska Vet. Akad., Ark. f. Math., Astr. och Fysik **21** (A), Nr. 21, 1929.

In den Tabellen 1 bis 4 sind die Meßresultate zusammengestellt. Hier bedeutet: t die Temperatur; $2\varphi_0$ den Winkel, den man mittels Ablesungen auf der Präzisionsskale erhält; a den Abstand der Spektrallinien bei der doppelseitigen Aufnahme; $2\Delta\varphi$ den kleinen Winkel, den man aus dem Abstand a und dem Abstand Spalt—Platte berechnet; φ_t den Glanzwinkel $= \varphi_0 + \Delta\varphi$; φ_{18} den auf 18° C reduzierten Glanzwinkelwert.

Der Abstand a wurde in einem Gaertnerschen Komparator gemessen. Jeder a-Wert ist ein Mittel aus 30 Einzelwerten, je zehn an drei verschiedenen Stellen der Mikrometerschraube. Die Temperatur wurde während der Exposition jede 5 oder 10 Minuten abgelesen und ein Mittelwert berechnet. Im allgemeinen variierte die Temperatur während einer Exposition nur einige Zehntel Grad. Der Ausdehnungskoeffizient von Bergkristall senkrecht der Achse ist 0,00001043. (Eine Korrektionsrechnung mit dem von Lindman angegebenen Wert 0,00001375 gibt dieselben Mittelwerte von φ_{18}). Der Korrektionsterm wird $2{,}15\,(t-18)\,\mathrm{tg}\,\varphi$ Sekunden. Die Temperaturkorrektion beträgt gewöhnlich nur ein paar zehntel Sekunden, die größten Werte sind 0,9 in erster und 1,9 Sekunden in zweiter Ordnung. Die Nullage des Kristalls wurde durch Drehung des Kristalls gegen die Skale verändert. In jeder Tabelle sind die Platten auf vier verschiedenen Nullagen 90° voneinander verteilt. Hierdurch wurden verschiedene Gebiete der Teilung benutzt und die Einwirkung etwa vorhandener Teilungsfehler vermindert.

In Tabelle 5 sind die Resultate zusammengestellt. Mit den bestimmten Glanzwinkeln in erster und zweiter Ordnung kann $\delta = 1 - \mu$, wo μ der Brechungsindex ist, aus dem folgenden Ausdruck* berechnet werden:

$$\delta = \frac{\dfrac{\sin\varphi_1}{n_1} - \dfrac{\sin\varphi_2}{n_2}}{\dfrac{1}{n_1\sin\varphi_1} - \dfrac{1}{n_2\sin\varphi_2}}.$$

Die so erhaltenen δ-Werte sind $7{,}6\cdot10^{-6}$ für Cu$K\alpha_1$ und $15{,}2\cdot10^{-6}$ für Fe$K\alpha_1$. Die δ/λ^2-Werte (λ = die Wellenlänge in X-E.) werden $3{,}2\cdot10^{-12}$ und $4{,}1\cdot10^{-12}$. A. Larsson hat in seiner Dissertation** δ/λ^2 für Quarz mit der Prismenmethode bestimmt und für diese Wellenlängen die Werte $3{,}640\cdot10^{-12}$ und $3{,}648\cdot10^{-12}$ erhalten. Da der Zähler in dem oben erwähnten Ausdruck für δ eine kleine Differenz zwischen zwei großen Werten ist, und diese Methode zur Bestimmung von δ/λ^2 also nicht von derselben

* M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, Oxford 1925.

** A. Larsson, Experimentelle Untersuchungen über die Dispersion der Röntgenstrahlen, Upsala Univ. årsskrift 1929.

Tabelle 1.

$Cu\,K\alpha_1^1$, $\lambda = 1537{,}396$ X-E.

Platte	t	2φ	a	$2\,\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}	Mittel
OB 11	18,6	20° 50′ 1,2″	+ 0,3401	1′ 52,8″	10° 25′ 57,0″	10° 25′ 57,2″	
14	17,6	20 50 2,5	+ 0,3327	1 50,3	10 25 56,4	10 25 56,2	
15	17,8	20 49 54,8	+ 0,3668	2 1,6	10 25 58,2	10 25 58,1	
16	16,9	20 49 59,6	+ 0,3652	2 1,1	10 26 0,4	10 26 0,0	
17	16,9	20 49 55,2	+ 0,3811	2 6,4	10 26 0,8	10 26 0,4	
18	18,3	20 54 55,4	− 0,5478	2 1,2	10 25 57,1	10 25 57,2	
19	18,3	20 54 58,5	− 0,5441	2 0,4	10 25 59,1	10 25 59,2	
20	17,3	20 50 0,9	+ 0,3527	1 56,9	10 25 59,0	10 25 58,7	10° 25′ 58,5″
21	17,9	20 49 58,7	+ 0,3446	1 54,2	10 25 56,5	10 25 56,5	
22	17,3	20 55 8,4	− 0,5741	3 10,4	10 25 59,0	10 25 58,7	
23	17,8	20 54 58,0	− 0,5462	3 1,1	10 25 58,4	10 25 58,3	
24	17,7	20 50 4,2	+ 0,3497	1 55,9	10 26 0,1	10 26 0,0	
25	18,4	20 49 52,8	+ 0,3761	2 4,9	10 25 58,9	10 25 59,1	
26	20,3	20 55 5,2	− 0,5671	3 8,0	10 25 58,6	10 25 59,5	
27	17,5	20 55 7,8	− 0,5646	3 7,2	10 26 0,3	10 26 0,1	
39	18,6	20 54 58,4	− 0,5487	3 1,9	10 25 57,3	10 25 57,5	

Tabelle 2.

$Cu\,K\alpha_1^{II}$.

Platte	t	2φ	a	$2\,\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}	Mittel
OB 28	17,9	42° 35′ 3,3″	− 1,3568	7′ 29,9″	21° 13′ 46,8″	21° 13′ 46,7″	
29	18,1	42 30 4,4	− 0,4658	2 34,4	21 13 45,0	21 13 45,1	
30	18,4	42 35 2,8	− 1,3617	7 31,5	21 13 45,6	21 13 45,9	
31	18,1	42 35 5,1	− 1,3724	7 35,0	21 13 45,0	21 13 45,1	
32	18,1	42 24 58,1	+ 0,4690	2 35,5	21 13 46,9	21 13 47,0	21° 13′ 46,3″
33	20,3	42 24 55,6	+ 0,4725	2 36,6	21 13 46,1	21 13 48,0	
34	17,6	42 29 54,4	− 0,4178	2 18,5	21 13 47,9	21 13 47,6	
35	18,0	42 29 58,3	− 0,4401	2 25,9	21 13 46,3	21 13 46,3	
36	18,5	42 24 54,2	+ 0,4727	2 36,7	21 13 45,5	21 13 45,9	
37	18,2	42 24 59,5	+ 0,4550	2 30,9	21 13 45,2	21 13 45,4	

Tabelle 3.

$Fe\,K\alpha_1^1$, $\lambda = 1932{,}076$ X-E.

Platte	t	2φ	a	$2\,\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}	Mittel
OB 42	18,0	26° 15′ 3,2″	+ 0,6269	3′ 27,9″	13° 9′ 15,5″	13° 9′ 15,5″	
44	19,4	26 15 7,8	+ 0,6113	3 22,6	13 9 15,2	13 9 15,9	
50	18,3	26 15 0,2	+ 0,6349	3 30,5	13 9 15,4	13 9 15,6	
52	18,3	26 14 55,4	+ 0,6651	3 40,5	13 9 18,0	13 9 18,2	13° 9′ 16,3″
55	18,2	26 24 59,2	− 1,1694	6 27,3	13 9 15,9	13 9 15,9	
56	18,1	26 25 0,9	− 1,1732	6 29,0	13 9 16,0	13 9 16,1	
57	18,3	26 25 0,0	− 1,1693	6 27,6	13 9 16,2	13 9 16,4	
58	18,1	26 25 0,2	− 1,1647	6 26,2	13 9 16,9	13 9 17,0	

Tabelle 4. $Fe\,K\alpha_1^{II}$.

Platte	t	2φ	a	$2\Delta\varphi$	φ_t	φ_{18}	Mittel
OB 47	18,2	54° 10′ 12,2″	− 0,3593	1′ 59,1″	27° 4′ 6,5″	27° 4′ 6,7″	27° 4′ 6,8″
48	18,1	54 5 1,2	+ 0,5827	3 13,2	27 4 7,2	27 4 7,3	
51	18,2	54 5 5,1	+ 0,5742	3 10,4	27 4 6,5	27 4 6,8	
54	18,3	54 4 56,4	+ 0,5898	3 15,6	27 4 6,0	27 4 6,4	

Tabelle 5.

Linie	Ordnung	Glanzwinkel	log 2 d	d	log 2 d (Mittel)	d (Mittel)
Cu $K\alpha_1$	1	10° 25′ 58,5″	3,928 905 3	4244,98	3,928 899 5	4244,92
Fe $K\alpha_1$	1	13 9 16,3	3,928 893 7	4244,87		
Cu $K\alpha_1$	2	21 13 46,3	3,928 981 3	4245,72	3,928 985 2	4245,76
Fe $K\alpha_1$	2	27 4 6,8	3,928 989 1	4245,79		

Genauigkeit wie die Prismamethode, kann man eine bessere Übereinstimmung nicht verlangen. Zum Vergleich kann auch die gewöhnliche Dispersionsformel verwendet werden:

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{N e^2}{2\pi m c^2};$$

N ist die Elektronenzahl in der Volumeneinheit, e die Ladung des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Aus dieser Formel bekommt man in diesem Falle $\frac{\delta}{\lambda^2} = 1{,}36 \cdot \varrho \cdot 10^{-12}$ (ϱ ist die Dichte des Kristalls). Für Quarz ist $\varrho = 2{,}65$ und somit $\frac{\delta}{\lambda^2} = 3{,}60 \cdot 10^{-12}$.

Den wahren Abstand d der Atomebenen berechnet man aus dem Mittel d_1 der Messungen in erster Ordnung nach der Formel*

$$d = d_1 (1 + 5{,}4\, d^2 \varrho \cdot 10^{-12}) \text{ X-E.},$$

$$d = 4246{,}02 \text{ X-E.}$$

Die d-Werte der verschiedenen Ordnungen werden dann nach der Formel

$$d_n = d\left(1 - \frac{5{,}4\, d^2 \varrho}{n^2} \cdot 10^{-12}\right)$$

berechnet.

$d_1 = 4244{,}92$	$\log 2\, d_1 = 3{,}9288995$
$d_2 = 4245{,}74$	$\log 2\, d_2 = 3{,}9289834$
$d_3 = 4245{,}90$	$\log 2\, d_3 = 3{,}9289998$
$d_4 = 4245{,}95$	$\log 2\, d_4 = 3{,}9290049$
$d = 4246{,}02$	$\log 2\, d = 3{,}9290120$

* M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays.

Bei der oben angebrachten Korrektion wegen der Brechung der Röntgenstrahlen in der Oberfläche des Kristalls wurde vorausgesetzt, daß δ/λ^2 konstant ist. In der Nähe einer Absorptionskante ist dies nicht der Fall. A. Larsson* hat die anormale Dispersion in der Nähe der K-Kante von Calcium mit Kalkspat und in der Nähe der K-Kante von Silicium mit Quarz untersucht und auf Grund dieser Untersuchungen Korrektionen für Wellenlängenmessungen mit Kalkspat- und Gipskristallen angegeben. Unter Benutzung der Resultate und der Berechnungsmethode von Larsson ist hier eine Korrektionskurve für Quarz gezeichnet. Wenn der Glanz-

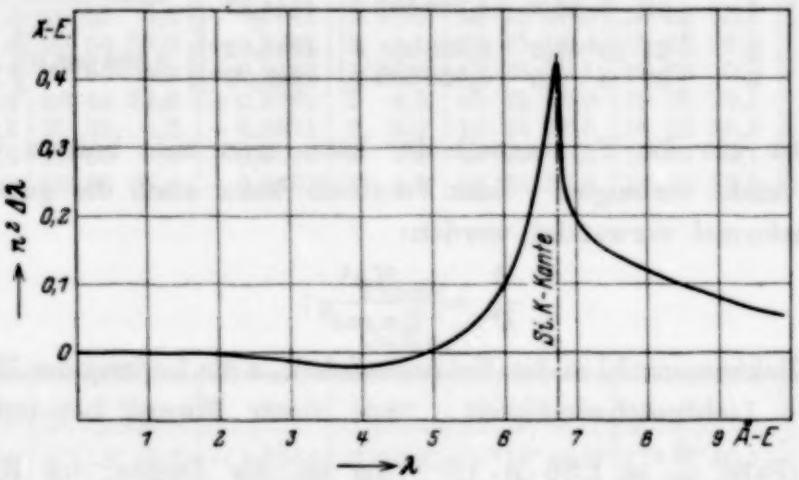


Fig. 1. Korrektion der Wellenlänge für anormale Dispersion in Quarz.

winkel einer Wellenlänge mit Quarz gemessen und die Wellenlänge mit dem hier bestimmten Werte von d ausgerechnet ist, wird der für die betreffende Wellenlänge in der Kurve abgelesene Betrag durch das Quadrat der Ordnungszahl dividiert und als Korrektion zu dem Wellenlängenbetrag addiert.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und die Apparate zu meiner Verfügung gestellt hat, möchte ich hier meinen herzlichen Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1930.

* A. Larsson, a. a. O.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Variable Widerstände und ihre hydrodynamische Analogie.

Von **R. Auerbach** in Berlin.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1930.)

Es gibt variable Widerstände, deren Charakteristik aus ihrem großen Temperaturkoeffizienten folgt. Daneben existieren solche, die reale Abweichungen vom Ohmschen Gesetz zeigen. Das elektrische Verhalten der letzteren entspricht bis in Einzelheiten dem hydrodynamischen Verhalten von Lösungen solvatisierter Kolloide.

Nimmt man eine Strom-Spannungs-Kurve bei großen Belastungen, z. B. von einem Platinwiderstand auf, so erhält man bekanntlich keine gerade Linie, sondern die Funktion weicht um so mehr von derselben ab, zu je höheren Belastungen man geht. Der Grund ist der durch die eintretende Erwärmung veränderte elektrische Widerstand des Platins.

Bei einer anderen Gruppe von Widerständen (den sogenannten variablen Leitern) findet man diese Erscheinung in erhöhtem Maße, nur besitzt die Abweichung das entgegengesetzte Vorzeichen: der scheinbare Widerstand wird mit zunehmender Belastung immer kleiner. Da die gleichen Stoffe im allgemeinen einen großen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes besitzen, neigte man lange Zeit zu der Anschauung, daß dieser allein für die Abweichung maßgebend sei*.

Erst in neuerer Zeit ist vereinzelt darauf hingewiesen worden, daß außer der Erwärmung noch andere Ursachen für die Abweichung vom Ohmschen Gesetz heranzuziehen sind**.

Im folgenden sind einige Eigenschaften dieser Widerstände näher beschrieben, wobei gleichzeitig auf eine bemerkenswerte hydrodynamische Analogie hingewiesen wird.

Es war früher meist üblich, das Strömen einer Flüssigkeit durch eine Rohrleitung zur Erläuterung des Ohmschen Gesetzes heranzuziehen.

---

* Vgl. hierzu J. Koenigsberger in Grätz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. III, 661, 1920; Jahrb. d. Radioaktivität **2**, 84, 1914; ferner die Arbeit von E. Grüneisen im Handbuch der Physik von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. XIII, 60. 1928.

** J. Slepian, R. Tanberg, C. E. Krause, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **49**, 34, 1930.

In der Anordnung Fig. 1 ergibt sich für das Fließen eines Stromes J über einen Widerstand R, z. B. aus Chromnickel, Proportionalität zwischen Spannung E und Stromstärke J (Ohmsches Gesetz):

$$E = J \cdot R. \tag{1}$$

Der analoge hydrodynamische Vorgang ist in Fig. 2 dargestellt, wobei eine Flüssigkeit (z. B. Wasser) unter dem Einfluß des Druckes p mit der Geschwindigkeit v (cm^3/sec) durch ein Kapillarsystem von dem Widerstand W

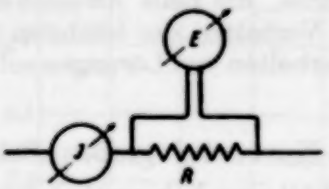


Fig. 1.
Ohmsches Gesetz.

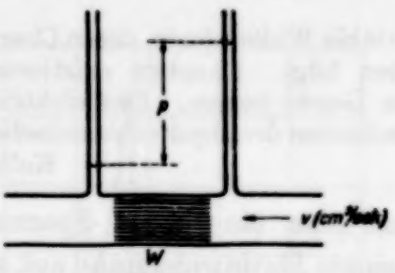


Fig. 2.
Hagen-Poiseuillesches Gesetz.

ströme. Man findet auch hier Proportionalität zwischen Druck p und der in der Zeiteinheit durchgeströmten Flüssigkeitsmenge v (Hagen-Poiseuillesche Gesetz):

$$p = v \cdot W. \tag{2}$$

Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß nicht das Hagen-Poiseuillesche Gesetz für eine *einzelne* Rohrleitung heranzuziehen ist, wie das meist üblich ist, sondern daß das Strömen durch ein System *vieler* Kapillaren (z. B. ein keramisches Filter) zu betrachten ist. Ersteres wäre formell wie inhaltlich unrichtig, da die elektrische Leitfähigkeit dem Querschnitt des Leiters proportional ist, wogegen die hydrodynamische Leitfähigkeit eines *einzelnen* Rohres mit dem *Quadrate* seines Querschnitts ansteigt. Bedenkt man jedoch, daß bei der Elektronenbewegung, z. B. in einem Metall, ebenfalls kein Strömen durch *einen* Hohlraum hindurch erfolgt, sondern durch ein ganzes System vieler parallel und hintereinandergeschalteter Wege, so muß man auch hydrodynamisch das Strömen durch eine große Anzahl Kapillaren zum Vergleich heranziehen. In diesem Falle stimmt dann auch die Beziehung zwischen Widerstand und Gesamtquerschnitt des Leiters.

Kommen eine große Anzahl m Kapillaren auf die Querschnittseinheit des Kapillar*systems* und bezeichnet man mit q den Gesamtquerschnitt

des Systems, so lautet für ein solches System das Hagen-Poiseuillesche Gesetz:

$$v = \frac{q \cdot m \cdot p \cdot r^4 \pi}{8 \eta l}, \tag{3}$$

wobei v die gesamte pro Zeiteinheit durchströmende Flüssigkeitsmenge, p den Druck, r den Radius der *Einzel*kapillare und η den Viskositätskoeffizienten der durchströmenden Flüssigkeit darstellen und wobei ferner angenommen wurde, daß alle Kapillaren die Länge l besitzen.

Dementsprechend ist der hydrodynamische Widerstand eines Kapillarsystems proportional seiner Länge und umgekehrt proportional seinem Querschnitt:

$$W = \frac{K_1 \cdot l}{q}. \tag{4}$$

Die hydrodynamische Konstante K_1 der Gleichung (4) läßt sich noch weiter als die entsprechende elektrische K_2 entwickeln. Aus Gleichung (3) für das auf Kapillarsysteme erweiterte Hagen-Poiseuillesche Gesetz ergibt sich:

$$K_1 = \frac{8 \eta}{4 \pi m r^4}. \tag{5}$$

Experimentell findet man bei metallischen Leitern und bei rein viskösen Flüssigkeiten das Ohmsche bzw. das Hagen-Poiseuillesche Gesetz erfüllt, wie die Fig. 3 und 4 für Chromnickel bzw. für Wasser zeigen, wobei der Widerstand als Funktion der Spannung bzw. des Druckes wiedergegeben ist (bei konstanter Temperatur).

Durch die Arbeiten von E. Hatschek, R. Hess, H. Freundlich, Wo. Ostwald und ihrer Mitarbeiter ist gezeigt worden, daß es Lösungen gibt, die nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen, sondern davon um so mehr abweichen, je kleiner die Fließgeschwindigkeiten bzw. je kleiner die Geschwindigkeitsgefälle sind, also eine Abweichung von entgegengesetztem Vorzeichen als die von Reynolds u. a. untersuchte turbulente Strömung. Man findet derartige Abweichungen insbesondere bei Lösungen von solvatisierten Kolloiden, die im übrigen beliebig dünnflüssig sein können, wie z. B. eine 1%ige wässerige Lösung von Quecksilber-Sulfo-Salicylat, oder eine 0,005 n Lösung von Ammoniumoleat und viele andere.

Zur Erklärung dieser Erscheinung müssen wir den Lösungsvorgang als solchen heranziehen: Den Verlauf jeder Lösung kennzeichnen *zwei*

sich überlagernde Vorgänge: die *Dispersion* und die *Solvatation*. Erstere bezeichnet die freiwillige *Zerteilung* des zu lösenden Stoffes in seinem Lösungsmittel, letztere die *Verbindung* beider miteinander. Beide Vorgänge verlaufen mit endlicher Geschwindigkeit fast unabhängig voneinander und beide bestimmen additiv den Endzustand der Lösung. In Grenzfällen kann je einer der Vorgänge völlig unterbleiben: Tritt Dispersion ohne jede Solvatation auf, so erhalten wir eine sogenannte *ideale Lösung*, deren Zustand dadurch charakterisiert ist, daß sich der gelöste Stoff wie in Gasform befindlich benimmt (*van t' Hoff*). Der andere Grenzfall, Solvatation ohne

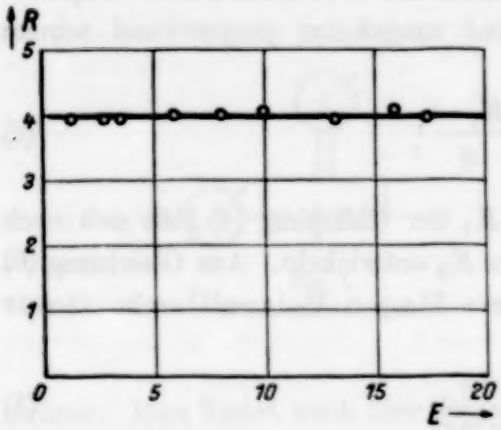


Fig. 3.
Elektrischer Widerstand eines Chromnickeldrahtes bei verschiedenen Spannungen.

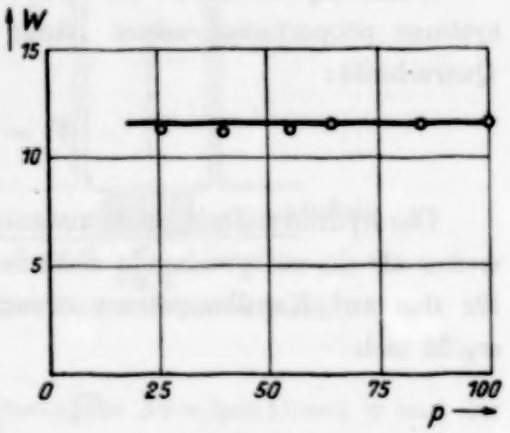


Fig. 4.
Hydrodynamischer Widerstand von Wasser bei verschiedenen Drucken.

Dispersion, stellt die *ideale Quellung* dar. Die wirklichen Lösungen und Quellungen stehen im allgemeinen *zwischen* beiden Grenzfällen, d. h. beide Vorgänge treten ein, doch gibt es zahlreiche Fälle, die den Grenzen außerordentlich nahe kommen. So beobachteten wir Quellung meist bei solchen Systemen, die, wenn sie in Lösung gebracht werden, nur kolloide Dimensionen annehmen, deren Dispersionspotential also definitionsgemäß sehr klein ist*.

Dispersion und Solvatation ihrerseits werden durch je zwei *Faktoren* quantitativ bestimmt. Bei der Dispersion ist es die relative *Menge* des in Lösung gehenden Stoffes und sein *Dispersitätsgrad*, bei der Solvatation entsprechend die *Menge* des gebundenen Wassers und die *Intensität*, mit der es gebunden wird.

* Dabei ist zu erwähnen, daß die großen, speziell auch kolloiden Teilchendimensionen weniger dadurch erreicht werden, daß etwa die chemisch konstitutive Molekülgröße einen solchen Dispersitätsgrad verlangt, als vielmehr infolge der Tatsache, daß das chemische größere Molekül auch stärker aggregiert ist. Vgl. hierzu R. Auerbach, Kolloid-ZS. **37**, 386, 1925.

Lösungen von solvatisierten Kolloiden können nun auch in dünnflüssigem Zustand infolge z. B. *gemeinsamer* Solvathüllen der Einzelteilchen zu *Strukturen* führen, die eventuell auch elastische Eigenschaften besitzen können*. Hierher gehören außer den bereits oben erwähnten Lösungen von Quecksilber-Sulfosalicylat und Ammoniumoleat noch Gelatine, Agar-Agar, Viskose, Gummiarabikum in Wasser, Kautschuk in Benzol und viele andere. Alle diese zeigen die oben angeführte Abweichung vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Diese Erscheinung — nach Wo. Ostwald „Strukturviskosität" genannt** — ist in Fig. 6 an einem Beispiel***

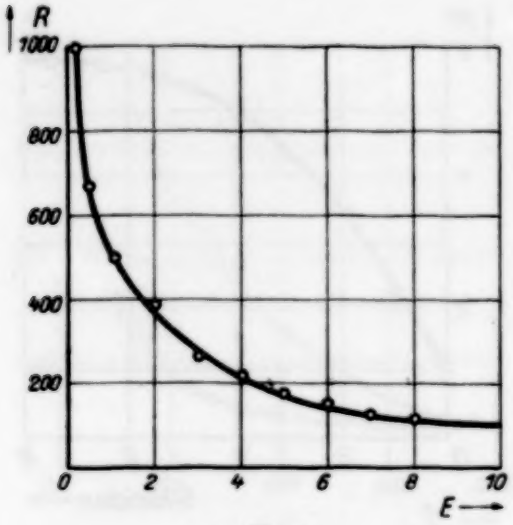


Fig. 5.
Elektrischer Widerstand von Kupferoxydul in Abhängigkeit der Spannung.

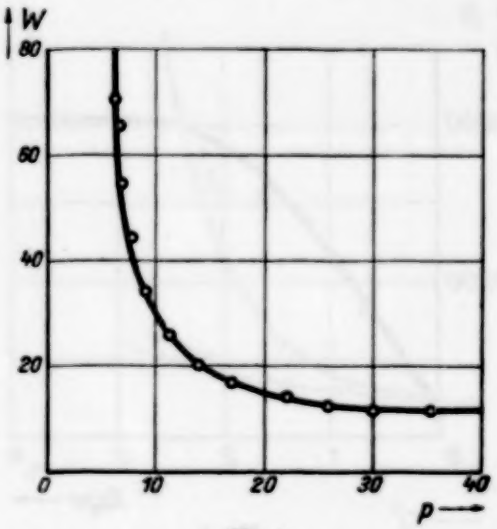


Fig. 6.
Hydrodynamischer Widerstand von 1%iger Gelatinelösung in Abhängigkeit vom Druck.

dargestellt. Dort ist der hydrodynamische Widerstand $W = p/v$ einer 1%igen Gelatinelösung als Funktion des Druckes p aufgetragen. Man sieht das starke Abfallen des Widerstandes mit steigendem Druck bzw. mit steigender Fließgeschwindigkeit. An eine solche Kurve schließt sich bei sehr hohen Fließgeschwindigkeiten wieder ein ansteigender Ast an, der dem Turbulenzgebiet zukommt.

---

* In diesem Falle tritt außer einer Schallfortpflanzung durch das Lösungsmittel noch eine weitere durch die strukturierte disperse Phase ein, die infolge des kleinen Elastizitätsmoduls derselben zu sehr kleinen Schallgeschwindigkeiten führt, wie man solche z. B. in Lösungen von Quecksilber-Sulfosalicylat (etwa 2 bis 3%) im polarisierten Licht besonders schön beobachten kann. Dort ist die Schallgeschwindigkeit noch wesentlich kleiner als bei Gelatinegallerten, an denen E. Mach (Optisch-akustische Versuche. Leipzig 1873. S. 45) Versuche anstellte.

** Wo. Ostwald, ZS. f. phys. Chem. **111**, 62, 1924.

*** Aus Wo. Ostwald u. R. Auerbach, Kolloid-ZS. **38**, 271, 1926.

In Analogie zu der hydrodynamischen Beziehung der Fig. 6 ist die entsprechende elektrische in Fig. 5 dargestellt. Hier ist der Widerstand $W = E/J$ von Kupferoxydul als Funktion der Spannung aufgetragen und zeigt eine analoge Abweichung vom Ohmschen Gesetz. Diese beruht nicht, wie früher (J. Koenigsberger, l. c.) angenommen wurde, in einer Wärmewirkung auf den mit großem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes behafteten Halbleiter, sondern ist eine reale Abweichung vom Ohmschen Gesetz. Ein großer Temperaturkoeffizient eines Wiederstandes, der im übrigen streng dem Ohmschen Gesetz gehorcht,

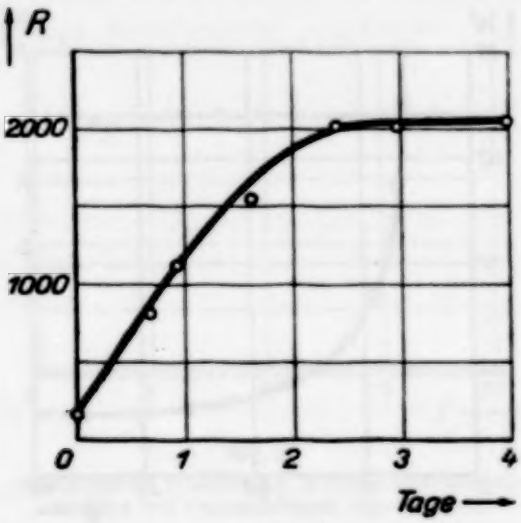


Fig. 7.
Zunahme des elektrischen Widerstandes beim Altern von Kobaltoxyd (Co_2O_3).

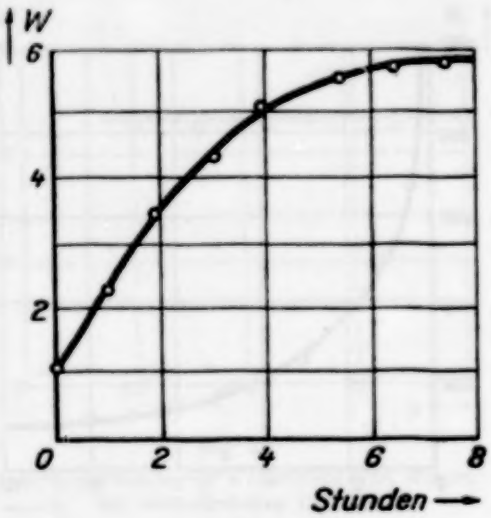


Fig. 8.
Zunahme des hydrodynamischen Widerstandes beim Altern einer Gelatinelösung.

kann natürlich eine entsprechend aussehende Funktion ergeben*. Die Trennung beider Erscheinungen wird weiter unten gezeigt werden.

Außer dieser Widerstands-Charakteristik sind weitere Analogien zwischen der elektrischen Leitung variabler Widerstände und der Strukturviskosität vorhanden. Die meisten Lösungen, die diese Eigentümlichkeit zeigen, besitzen die Eigenschaft, zu altern, d. h. ihr hydrodynamischer Widerstand ändert sich nach ihrer Herstellung noch einige Zeit, ehe er konstant wird, was in der Fig. 8 an einer 1%igen Gelatinelösung dargestellt ist. Das gleiche tun auch die meisten variablen Widerstände. Fig. 7 zeigt entsprechend die zeitliche Zunahme des elektrischen Widerstandes von Kobaltoxyd

* Bemerkenswerterweise ist seitens der Hydrodynamik niemals in Erwägung gezogen worden, die Strukturviskosität aus dem großen Temperaturkoeffizienten der Viskosität zu erklären (den diese Lösungen tatsächlich auch besitzen, wiederum in Analogie zu den variablen Widerständen).

(Co_2O_3), welches durch Zersetzen von Kobaltnitrat bei 300° hergestellt und dann bei 25° gealtert wurde.

Die Fig. 9 und 10 zeigen ein weiteres gleichmäßiges Verhalten von festem gealtertem Kobaltoxyd (Co_2O_3, Präparat Merck) in elektrischer und von 1%iger Gelatinelösung in hydrodynamischer Beziehung. Dabei wurden die Widerstände zunächst bei steigender, dann wieder bei sinkender Temperatur gemessen. Es ergibt sich starke Hysteresis, die sich dann bei Zimmertemperatur entsprechend der Alterungskurve von Fig. 7 und 8 zu einer Schleife schließen würde.

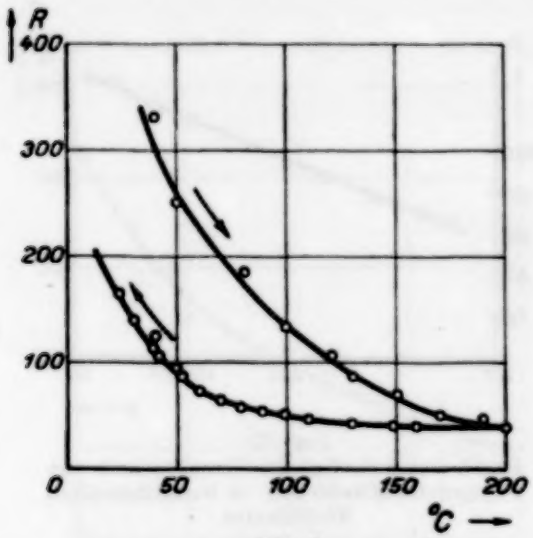


Fig. 9.
Temperatur-Hysteresis des elektrischen Widerstandes von Kobaltoxyd (Co_2O_3).

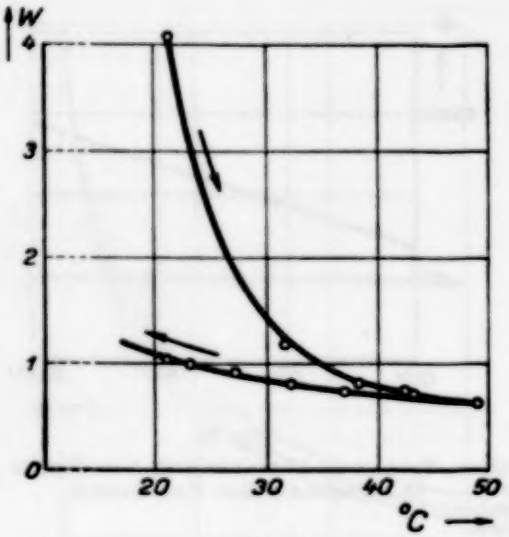


Fig. 10.
Temperatur-Hysteresis des hydrodynamischen Widerstandes einer Gelatinelösung.

Abgesehen von dieser qualitativen außerordentlich weitgehenden Übereinstimmung zwischen den elektrischen Eigenschaften einiger Halbleiter und den hydrodynamischen Eigenschaften solvatisierter Kolloide, bestehen auch in quantitativer Hinsicht Übereinstimmung in beiden Gebieten. Sowohl bei der Strukturviskosität* wie bei der Spannungs- bzw. Stromabhängigkeit der variablen Widerstände hat man den quantitativen Verlauf der Charakteristik durch eine Exponentengleichung dargestellt. Die Fig. 11 und 12 zeigen die entsprechenden Funktionen. In Fig. 11 ist der Logarithmus der Spannung in Abhängigkeit des Logarithmus der Stromstärke für Thyrite** wiedergegeben, ein von der General Electric Comp. benutztes Material für Überspannungsschutz. In Fig. 12 ist analog der Logarithmus

* M. de Waele, Journ. Oil and Colour Chemist Assoc. **6**, 33, 1923; Wo. Ostwald, Kolloid-ZS. **36**, 99, 1925.

** K. B. McEachron, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **49**, 350, 1930.

des Druckes als Funktion des Logarithmus der Fließgeschwindigkeit für eine 1%ige Gelatinelösung aufgetragen (Wo. Ostwald und R. Auerbach, l. c.). Man sieht, daß in beiden Fällen die Funktion bei logarithmischen Koordinaten linear verläuft entsprechend einer Exponentenabhängigkeit beider Größen.

Die elektrische Charakteristik erleidet eine geringe Veränderung, wenn man die Veränderung des Widerstandes mit in Betracht zieht, die sich durch Erwärmung bei großen Belastungen einstellt. Man erhält dann zeitlich eine Vergrößerung des Stromdurchganges, entsprechend Fig. 13,

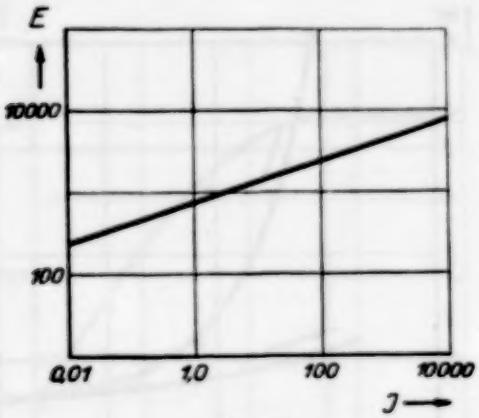


Fig. 11.
Strom-Spannungs-Charakteristik von Thyrite in logarithmischen Koordinaten.

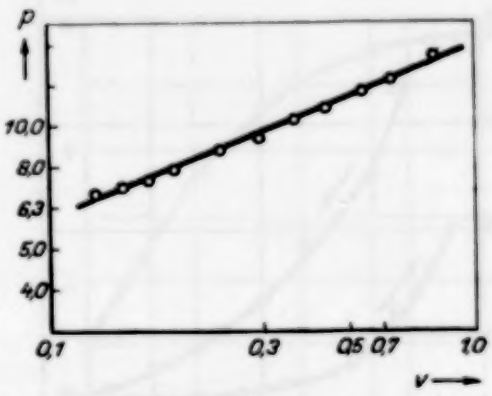


Fig. 12.
Druck-Geschwindigkeits-Charakteristik von 1%iger Gelatinelösung in logarithmischen Koordinaten.

bei der der Widerstand einer Kupferoxydulplatte bei 10 Volt Spannungsabfall in Abhängigkeit der Zeit dargestellt ist. Dieser Umstand bedingt eine verschiedene Charakteristik, je nachdem, zu welchem Zeitpunkt die Messung erfolgt. In Fig. 14 ist diese ebenfalls von Kupferoxydul wiedergegeben, wobei die Werte unmittelbar nach Anlegen der Spannung, ferner nach 1 und 2 Minuten Belastung dargestellt sind. Man sieht, daß alle drei Kurven bei kleinen Spannungen zusammenlaufen, weil dort die Erwärmung so gering ist, daß ihr Einfluß innerhalb der Fehlergrenzen bleibt. Bestehen bleibt dagegen auch in diesem Gebiet die Spannungsabhängigkeit, und die Größe dR/dE wird immer *größer*, zu je *kleineren* E-Werten man übergeht*.

Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen der Abhängigkeit des Widerstandes durch die Erwärmung und der Spannungsabhängigkeit, wenn man ein Material *abwechselnd* mit zwei verschiedenen Spannungen

* Alle diese Beziehungen bleiben ihrem Charakter nach unverändert, wenn man als Abszisse an Stelle der Spannung die Feldstärke oder die Stromstärke bzw. Stromdichte einführt.

belastet und jedesmal zeitlich Strom und Spannung verfolgt. Man bedient sich dann zweckmäßigerweise einer Anordnung, wie sie das Schaltschema Fig. 15 zeigt. Der Widerstand R liegt an einer Spannungsquelle in Potentiometerschaltung und von ihm können die beiden Spannungen E_1 und E_2 abgenommen werden, die sich z. B. wie 1 : 10 verhalten können und die an den Voltmetern V_1 und V_2 gemessen werden. R_x ist der zu untersuchende Widerstand und der Schalter S gestattet, abwechselnd die beiden Spannungen einzuschalten*. Die Stromstärken werden durch die Amperemeter A_1 bzw. A_2 gemessen. Zweckmäßigerweise wählt man den Wider-

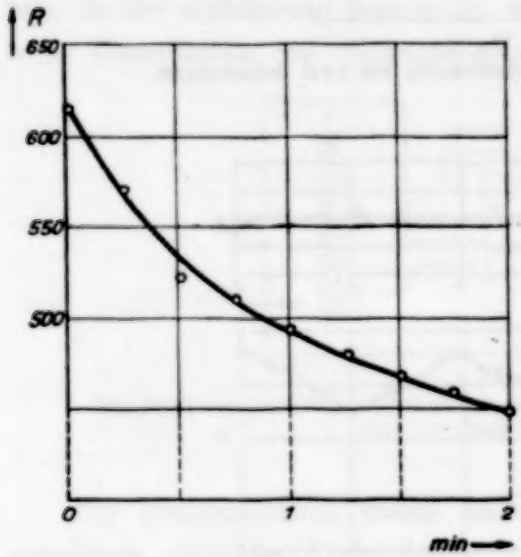


Fig. 13.
Zeitliche Änderung des Widerstandes von Kupferoxydul infolge Erwärmung.

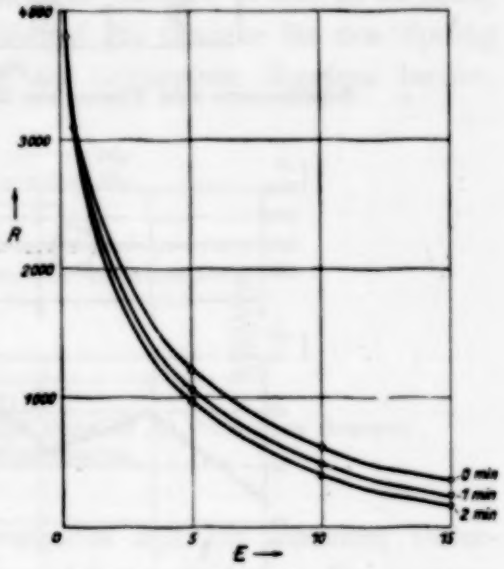


Fig. 14.
Widerstands-Charakteristik von Kupferoxydul bei verschiedenen Zeiten.

stand R so, daß durch denselben viel Strom fließt gegenüber R_x, um zu vermeiden, daß beim Umschalten oder bei Veränderung von R_x die Spannung nennenswert zusammenbricht.

Die Ergebnisse mit dieser Schaltung sind in den Fig. 16a bis 16c wiedergegeben. Es wurde dabei jeweils eine Minute lang die gleiche Spannung angelegt, und zwar während der ersten, dritten und fünften Minute eine zehnfach höhere als in der zweiten und vierten Minute. Fig. 16a zeigt die Ergebnisse bei Chromnickel. Man sieht, daß hier weder ein Temperatur- noch ein Spannungseinfluß vorhanden ist, da der Temperaturkoeffizient von Chromnickel so gering und seine Belastung im vorliegenden Falle

* An Stelle des Schalters kann auch ein schnell rotierender Kommutator benutzt werden unter entsprechender Abänderung der Versuchsanordnung.

ebenfalls so klein gehalten wurde, daß innerhalb der Meßfehler keine Veränderung des Widerstandes weder zeitlich noch beim Umschalten auf eine andere Spannung gefunden wurde. Fig. 16b zeigt den gleichen Versuch

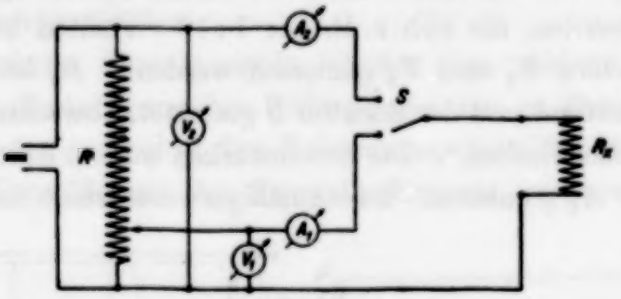


Fig. 15.
Schaltschema zum Messen von Widerständen bei zwei Belastungen.

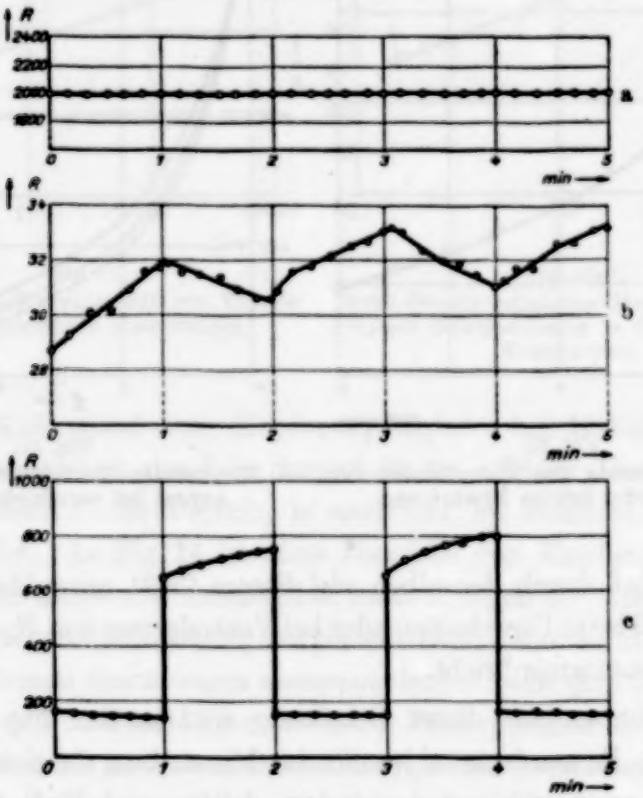


Fig. 16.
Elektrischer Widerstand bei zwei zeitlich abwechselnden Belastungen von Chromnickel, Platin und Kupferoxydul.

an einem Platindraht, der auf ein Porzellanrohr aufgewickelt war. Während der ersten Minute (bei der großen Belastung) steigt sein Widerstand infolge seines positiven Temperaturkoeffizienten an, um dann bei der kleinen Belastung in der zweiten Minute infolge Abkühlung wieder zu fallen. Die

dritte, vierte und fünfte Minute geben dann eine analoge Wiederholung der ersten und zweiten. Fig. 16c zeigt den analogen Versuch an Kupferoxydul. Während der ersten Minute tritt infolge Erwärmung bei der großen Belastung ein Abfall des Widerstandes infolge Erwärmung ein, da Kupferoxydul einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt. Beim Umschalten am Ende der ersten Minute auf die kleine Belastung *springt* zunächst der Widerstand auf einen viel höheren Wert, um dann während der zweiten Minute infolge Abkühlung langsam weiter zu steigen. Entsprechendes wiederholt sich bei den späteren Zeiten. Hier ist der geneigte Verlauf der Widerstandskurve jeweils während einer Minute in der Erwärmung bzw. in der Abkühlung begründet, während die Ursache für den Sprung beim Umschalten auf Nichtgültigkeit des Ohmschen Gesetzes beruht.

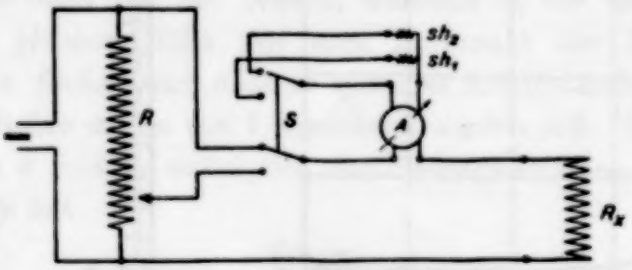


Fig. 17.
Schaltschema zur Demonstration der Nichtgültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei variablen Widerständen.

Zur Demonstration dieses Sachverhaltes und zur schnellen Unterscheidung variabler Widerstände von solchen mit hohen Temperaturkoeffizienten dient die in Fig. 17 wiedergegebene Schaltung. Hier sind wiederum von dem Potentiometer R zwei Spannungen abgegriffen, die sich z. B. wie 1 : 10 verhalten. Der Schalter S gestattet auf den zu untersuchenden Widerstand R_x abwechselnd die kleine oder große Spannung zu schalten. Das in dem Stromkreis liegende Amperemeter A besitzt zwei Shunts, sh_1 und sh_2, die den Meßbereich des Instruments im Verhältnis der abgegriffenen Spannungen verändern. Durch Betätigung des Schalters S werden gleichzeitig die Shunts mit umgeschaltet. Diese Versuchsanordnung zeigt für den Fall, daß R_x aus einem konstanten Widerstand besteht, z. B. Chromnickel, dessen Temperaturkoeffizient auf die Messung ohne Einfluß ist, bei Umschaltung mit dem Schalter S einen konstanten Ausschlag am Amperemeter A. Besteht dagegen R_x aus einem Material, das zwar dem Ohmschen Gesetz gehorcht, im übrigen aber einen großen positiven oder negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, so ändert das Amperemeter während einer Belastung in einem oder anderem Sinne seinen Ausschlag,

bleibt aber im Moment des Umschaltens mit dem Schalter S stehen. Besteht schließlich R_x aus einem variablen Widerstand, der nicht dem Ohmschen Gesetz gehorcht, so tritt eine *sprungweise* Änderung der Stromstärke beim Umschalten ein, worauf eventuell eine stetige Änderung infolge Erwärmung bzw. Abkühlung einsetzen kann.

Die Analogie zwischen dem elektrischen Verhalten variabler Widerstände und dem hydrodynamischen Verhalten solvatisierter Kolloide,

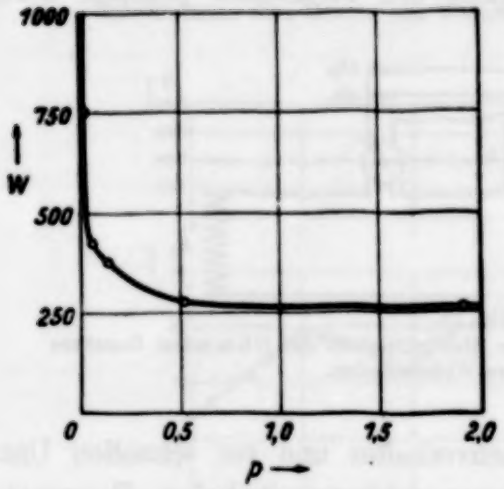


Fig. 18.
Hydrodynamische Widerstands-Charakteristik eines gequollenen Gelatinepulversystems gegenüber Wasser.

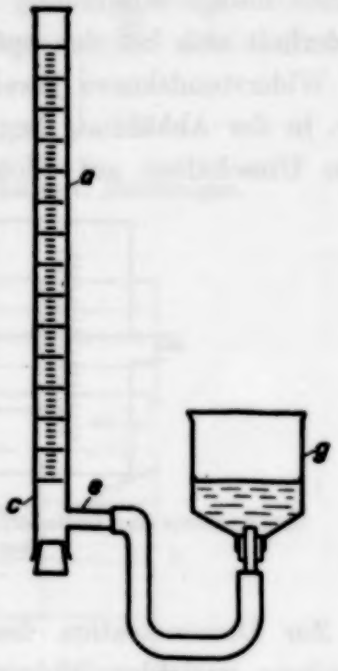


Fig. 19.
Schema der Versuchsanordnung zur Messung des hydrodynamischen Widerstandes von Gelatinepulversystemen.

die bekanntlich als Zwischenglieder des festen und flüssigen Aggregatzustandes gelten können, genau so, wie die variablen Widerstände als Zwischenglieder der Dielektrika und der metallischen Leiter aufgefaßt werden können, muß noch in einer Hinsicht unentschieden gelassen werden. Die abfallende hydrodynamische Widerstandscharakteristik solvatisierter Kolloide kann einmal in der bekannten Weise erhalten werden, wobei die kolloide Lösung durch ein festes Kapillarsystem strömt. Man erhält aber auch umgekehrt die gleiche Charakteristik, wenn man an Stelle der kolloiden Lösung eine reine Flüssigkeit, z. B. Wasser setzt, dafür aber nicht ein starres Kapillarsystem anwendet, sondern ein solches aus quellbaren Kolloiden. Die Fig. 18 zeigt den hydrodynamischen Widerstand von Wasser bei Verwendung von gequollenem Gelatinepulver als Kapillar-

system. Das Gelatinepulver bestand dabei aus kleingeschnittenen Blättchen, welche vor der Messung einige Stunden angequollen waren. Die Gesamtlänge des gequollenen Kapillarsystems betrug etwa 50 mm, sein Querschnitt etwa 1 cm^2. Wie Fig. 18 zeigt, erhält man ganz entsprechend die gleiche Charakteristik, wie sie Fig. 6 für Gelatine*lösung* bei Anwendung einer *starren* Kapillare ergab. Methodisch wurde dabei in gleicher Weise vorgegangen, wie bei der Messung der Druckabhängigkeit von Gelatinelösungen (Wo. Ostwald und R. Auerbach, l. c.). Die Versuchsanordnung ist in Fig. 19 wiedergegeben, darin bedeuten a ein Fallrohr, welches eine Zentimetereinteilung besitzt, g eine Glocke, in der die Flüssigkeit überfließt und c das Kapillarsystem aus gequollenem Gelatinepulver, welches durch die Glaswolle e an dem Weiterfließen verhindert wird. Man füllt vor dem Versuch das Rohr a bis oben hin mit Wasser, während in der Glasglocke g die Flüssigkeit in gleicher Höhe mit dem Nullpunkt der Skale a steht. Dann läßt man fließen und mißt in gleichen Zeitabständen die Flüssigkeitshöhe im Rohre a, die mit l bezeichnet werden soll. Im Endzustand kommunizieren a und g, wobei sich der Flüssigkeitsspiegel in g um die Höhe b gehoben hat.

Tabelle.

z	l	Δ	$l-b$	$\frac{L-b}{\Delta}$
0	20,0	—	—	—
$^1/_2$	14,4	7,0	1,92	274
1	13,0	1,75	0,52	297
$1^1/_2$	12,65	0,46	0,17	370
2	12.54	0,14	0,06	428
$2^1/_2$	12,51	0,04	0,03	750
3	12,50	0,015	0,02	1330
$3^1/_2$	12,495	—	—	—

Die vorstehende Tabelle zeigt als Beispiel eine derartige Messung. Die erste Spalte gibt die Zeit, die zweite Spalte die Ablesungen l im Fallrohr a. Durch numerisches Differenzieren dieser Weg-Zeitkurve erhält man die in der dritten Spalte wiedergegebene relative Strömungsgeschwindigkeit. In der vierten Spalte ist die dem Druck entsprechende Größe $(l-b)$ ausgerechnet, wobei im vorliegenden Falle b den Wert 12,48 besitzt. In der letzten Spalte der Tabelle ist schließlich der Quotient $(l-b)/\Delta$ angeführt als Maßstab für den relativen Widerstand.

Verfolgt man die Charakteristik von Fig. 18 hinauf zu noch größeren Werten von p, so kommt man auch hier wieder zu einem Ansteigen des

Widerstandes bei großen Fließgeschwindigkeiten, entsprechend dem Eintreten der turbulenten Strömung. Für letztere fehlt vorläufig die Analogie in elektrischer Hinsicht, wenngleich auch hier Andeutungen vorliegen*.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Analogie zwischen dem hydrodynamischen Verhalten solvatisierter Kolloide und dem elektrischen Verhalten variabler Widerstände, welche nicht dem Ohmschen Gesetz gehorchen, festgestellt.

2. Es werden Schaltungen angegeben zur Kennzeichnung variabler Widerstände und insbesondere zur einfachen Unterscheidung der Spannungsabhängigkeit von der Erwärmungsabhängigkeit.

3. Es werden einige Eigenschaften variabler Widerstände gezeigt, unter anderem ihre Alterung und ihre Widerstands-Temperatur-Hysterese.

4. Es wird gezeigt, daß eine mit steigendem Druck fallende hydrodynamische Widerstands-Charakteristik nicht nur, wie bekannt, beim Strömen kolloider Lösungen durch starre Kapillaren erreicht wird, sondern auch umgekehrt beim Strömen rein visköser Flüssigkeiten, z. B. Wasser, durch quellbare Kapillarsysteme.

* E. Grüneisen, im Handbuch der Physik von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. XIII, S. 4, 1918.

Über die höheren Näherungen der Bornschen Stoßmethode.

Von **Chr. Møller** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 24. Oktober 1930.)

Die Berechnung der höheren Näherungen der Bornschen Methode läßt sich verhältnismäßig einfach durchführen, wenn man mit Dirac im Impulsraum statt im Koordinatenraum arbeitet. Im ersten Teil dieser Arbeit wird gezeigt, wie man den nicht näher begründeten Gebrauch von Cauchyschen Hauptwerten in der Theorie vermeiden oder in den meisten Fällen rechtfertigen kann. Im zweiten Teil wird die zweite Näherung für α-Strahlstreuung explizit ausgerechnet. Diese wird bei allen in der Natur vorkommenden Geschwindigkeiten von derselben Größenordnung wie die erste Näherung, so daß die Bornsche Methode für α-Strahlen als ungeeignet betrachtet werden muß. Sodann wird für Elektronenstreuung die zweite Näherung der elastischen Stöße abgeschätzt und eine auch aus elementaren Betrachtungen plausible Bedingung dafür angegeben, daß die erste Näherung genügt.

In einer früheren Arbeit des Verfassers* über die Streuung von α-Teilchen bei Atomkernen wurde nur die erste Näherung der Bornschen Stoßmethode ausgerechnet. Die Berechnung der höheren Näherungen wird jetzt nachgeholt werden, und es wird sich ergeben, daß sie bei diesem Problem durchaus nicht vernachlässigt werden dürfen. Bei der Auswertung der höheren Näherungen ist es zweckmäßig, statt im Koordinatenraum im Impulsraum zu arbeiten, wie zuerst Dirac vorgeschlagen hat**, die Rechnungen gewinnen dadurch wesentlich an Einfachheit und Durchsichtigkeit. Es mag jedoch auch von Interesse sein, die Grenzen der Anwendbarkeit der Bornschen Methode auf Streuung von Kathodenstrahlen abzuschätzen, weil man sich bisher bei sämtlichen diesbezüglichen Rechnungen mit der ersten Näherung begnügt hat. Wir werden daher zunächst das Schema der Rechnungen im Impulsraum so allgemein wie möglich darstellen und erst im nächsten Paragraphen auf Spezialfälle eingehen.

Wir betrachten also den Stoß zwischen einem Teilchen der Masse m und einem Streukörper mit der Hamiltonfunktion H_s, die Eigenzustände des Streukörpers mögen durch die Werte α' der Größe α charakterisiert

---

* Chr. Møller, ZS. f. Phys. **62**, 54, 1930; siehe auch A. C. Banerji, Phil. Mag. **9**, 273, 1930, Nr. 56; Th. Sexl, Die Naturwissensch. **18**, 247, 1930, wo dieselbe Methode benutzt wurde.

** P. A. M. Dirac, ZS. f. Phys. **44**, 585, 1928.

sein. Dann sind die Differentialgleichungen der l-ten Bornschen Näherung im Koordinatenraum in der Bezeichnungsweise von Dirac*:

$$\left\{E - H_0(\alpha') + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\Delta\right\}(\mathfrak{r}\alpha'|l) = F_l(\mathfrak{r}\alpha') \text{ für } l \geqq 1, \tag{1}$$

wo

$$F_l(\mathfrak{r}\alpha') = \sum_{\alpha''}\int (\mathfrak{r}\alpha'|V|\mathfrak{r}''\alpha'')\,d\mathfrak{r}''\,(\mathfrak{r}''\alpha''|l-1). \tag{2}$$

Die nullte Näherung ist

$$(\mathfrak{r}\alpha'|0) = \delta_{\alpha\alpha^0}\,e^{i(\mathfrak{k}^0\mathfrak{r})}, \tag{3}$$

der Vektor $\mathfrak{k}$ ist gleich dem $\frac{2\pi}{h}$-fachen des Impulses des Teilchens, so daß $W = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m}$ die kinetische Energie des Teilchens darstellt, wenn $k = |\mathfrak{k}|$. Der Index 0 kennzeichnet den Anfangszustand. Δ ist der Laplacesche Operator, der auf die Komponenten x, y, z des Ortsvektors $\mathfrak{r}$ des Teilchens operiert. $d\mathfrak{r}''$ bedeutet das Volumenelement $dx''dy''dz''$ und die Integrationen in (1), (2) sind über den ganzen $\mathfrak{r}$-Raum zu erstrecken, ebenso wie die Summation über alle Eigenzustände α'' des Streukörpers zu nehmen ist. Ferner ist E die gesamte Energie des Streukörpers und des Teilchens, also $E = H_0(\alpha^0) + \frac{\hbar^2 k^{0\,2}}{8\pi^2 m}$ und V die Wechselwirkungsenergie zwischen Teilchen und Streukörper, die außer von den dynamischen Variablen des Streukörpers und den Koordinaten des Teilchens auch von dessen Impulsen abhängen kann. $(\mathfrak{r}\alpha'|V|\mathfrak{r}''\alpha'')$ bedeutet im Sinne von Dirac ein Matrixelement von V in der $\mathfrak{r}\alpha$-Darstellung.

Die den Gleichungen (1) in der Impuls- oder $\mathfrak{k}\alpha$-Darstellung entsprechenden Gleichungen lauten:

$$\{E - H_0(\alpha') - W\}(\mathfrak{k}\alpha'|l) = f_l(\mathfrak{k}\alpha') \quad l \geqq 1, \tag{1'}$$

mit

$$f_l(\mathfrak{k}\alpha') = \sum_{\alpha''}\int (\mathfrak{k}\alpha'|V|\mathfrak{k}''\alpha'')\,d\mathfrak{k}''\,(\mathfrak{k}''\alpha''|l-1). \tag{2'}$$

Die nullte Näherung wird in dieser Darstellung

$$(\mathfrak{k}\alpha'|0) = \delta_{\alpha\alpha^0}(2\pi)^{3/2}\,\delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}^0),$$

wo

$$\delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}^0) = \delta(\mathfrak{k}_x-\mathfrak{k}_x^0)\,\delta(\mathfrak{k}_y-\mathfrak{k}_y^0)\,\delta(\mathfrak{k}_z-\mathfrak{k}_z^0). \tag{3'}$$

$d\mathfrak{k}''$ steht wieder als Abkürzung für $d\mathfrak{k}_x''d\mathfrak{k}_y''d\mathfrak{k}_z''$ und die Integrationen in (1'), (2') sind über den ganzen $\mathfrak{k}$-Raum zu erstrecken. $(\mathfrak{k}\alpha'|V|\mathfrak{k}''\alpha'')$ ist ein Matrix-

* In seinem Buche: The principles of quantum mechanics, Oxford 1930.

element von V in der $\mathfrak{k}\alpha$-Darstellung. Die beiden Darstellungen sind durch die Transformationsfunktionen

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{k}\,|\,\mathfrak{r}) &= (2\pi)^{-3/2}\cdot e^{-i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}\\ (\mathfrak{r}\,|\,\mathfrak{k}) &= (2\pi)^{-3/2}\cdot e^{i(\mathfrak{r}\mathfrak{k})}\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

miteinander verknüpft. Es ist also

$$(\mathfrak{r}\alpha'\,|\,l) = (2\pi)^{-3/2}\int e^{i(\mathfrak{r}\mathfrak{k})}\,d\mathfrak{k}\cdot(\mathfrak{k}\alpha'\,|\,l). \tag{5}$$

(1′) ist im Gegensatz zu (1) eine rein algebraische Gleichung zur Bestimmung von $(\mathfrak{k}\alpha'\,|\,l)$ und zwar ist die Lösung im Falle $E' = E - H_a(\alpha') < 0$ eindeutig durch

$$(\mathfrak{k}\alpha'\,|\,l) = \frac{f_l(\mathfrak{k}\alpha')}{E' - W} \tag{6}$$

dargestellt. Transformiert man diesen Ausdruck mittels (5), so erhält man die für $E' < 0$ eindeutig bestimmte Lösung von (1), welche im Unendlichen verschwindet.

Ist aber $E' \geqq 0$, so wird (6) für $W = E'$ sinnlos; setzen wir

$$(\mathfrak{k}\alpha'\,|\,l) = \varepsilon(E', W)\cdot f_l(\mathfrak{k}\alpha'), \tag{7}$$

so müssen wir also erst den Sinn der Funktion $\varepsilon(E', W)$ durch Definition festlegen. Dies muß natürlich so gemacht werden, daß (7) in (5) eingetragen eine Lösung von (1) gibt, welche im Unendlichen verschwindet. Für unsere Zwecke gebrauchen wir jedoch nur die Integraleigenschaften von $\varepsilon(E', W)$, d. h. wir haben nur den Sinn des Integrals

$$\int_0^\infty \varepsilon(E', W)\,dW\,f(W)$$

für beliebige Funktionen $f(W)$ anzugeben. Mit (7) ist auch

$$(\mathfrak{k}\alpha'\,|\,l) = \varepsilon(E', W)\,f_l(\mathfrak{k}\alpha') + \lambda_l\,\delta(E' - W) \tag{8}$$

eine Lösung von (1′), wo λ_l eine willkürliche Funktion aller in (1′) auftretenden Variablen sein kann. Diese Willkür entspricht genau dem Umstand, daß (1) für $E' > 0$ mehrere Lösungen hat, die im Unendlichen verschwinden. Wir interessieren uns speziell für diejenige Lösung, welche eine auslaufende Welle darstellt. Mit Hilfe des Greenschen Satzes erhält man in bekannter Weise diese Lösung in der Form:

$$(\mathfrak{r}\alpha'\,|\,l) = -\frac{2\pi m}{h^2}\int F_l(\mathfrak{r}'\alpha')\frac{e^{i k_{E'}|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,d\mathfrak{r}', \quad \text{wo } k_{E'} = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE'}. \tag{9}$$

Ihr entspricht eine bestimmte Funktion λ_l, und nach (5) und (8) muß

$$-\frac{2\pi m}{h^2}\int F_l(\mathfrak{r}'\alpha')\frac{e^{i k_{E'}|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}d\mathfrak{r}'$$
$$=(2\pi)^{-3/2}\int e^{i(\mathfrak{r}\mathfrak{k})}d\mathfrak{k}\,\{\varepsilon(E',W)f_l(\mathfrak{k}\alpha')+\lambda_l\delta(E'-W)\} \qquad (10)$$

sein.

Dirac* hat nun gezeigt, daß diese Gleichung für $l=1$ asymptotisch, d. h. bei großen Werten von $r=|\mathfrak{r}|$ erfüllt ist, wenn man $\lambda_1=-i\pi f_1$ und für eine beliebige Funktion $f(W)$ das Integral

$$\int_0^\infty \varepsilon(E',W)\,dW\,f(W)$$

gleich dem Cauchyschen Hauptwert des Integrals

$$\int_0^\infty \frac{f(W)}{E'-W}\,dW$$

setzt. Das Rechnen mit Hauptwerten ist aber in einer allgemeinen Theorie unangenehm, weil man dann Grenzübergänge vorzunehmen hat, deren Zuverlässigkeit allgemein schwer zu beurteilen ist. Außerdem wäre noch zu zeigen, daß die Wahl von Dirac auch für beliebige $\mathfrak{r}$ mit der Gleichung (10) im Einklang ist. Wir werden daher von vornherein fordern, daß (10) für alle $\mathfrak{r}$ und l und beliebige Wechselwirkungsfunktionen V erfüllt sein muß. Diese Forderung genügt (worauf ich aber an dieser Stelle nicht eingehen werde), um die λ_l und die erforderlichen Integraleigenschaften von $\varepsilon(E',W)$ eindeutig festzulegen, und zwar wird

$$\lambda_l=-i\pi f_l\,; \qquad (11)$$

ist ferner eine willkürliche als Fourierintegral darstellbare Funktion $f(k)$ im Intervall $0<k<\infty$ gegeben, also z. B.

$$f(k)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty du\int_0^\infty dk'\,f(k')\sin(uk')\sin(uk)=\int_0^\infty a(u)\,du\sin(uk) \qquad (12)$$

dann soll

$$\int_0^\infty \varepsilon(E',W)\,dW\,f(k)=g(k_{E'}) \qquad (13)$$

sein, wo

$$g(k_{E'})=-\pi\int_0^\infty a(u)\,du\cos(uk_{E'})=-\pi\frac{2}{\pi}\int_0^\infty du\int_0^\infty f(k)\,dk\sin(uk)\cdot\cos(uk_{E'}).$$

* In seinem S. 514 zitierten Buche: The principles usw. S. 187.

Wir können also nach (13)

$$\varepsilon(E', W)\, dW = -2\int_0^\infty du \sin(uk)\cdot\cos(u k_{E'})\cdot dk$$

setzen, im selben Sinne, wie man nach dem Fouriertheorem (12)

$$\frac{2}{\pi}\int du \sin(uk')\sin(uk) = \delta(k'-k)$$

setzen kann.

Wir wollen jetzt zeigen, daß mit (11) und (13) die Gleichungen (10) allgemein erfüllt sind. Mit (11) wird (8)

$$(\mathfrak{k}\alpha'|l) = \{\varepsilon(E', W) - i\pi\delta(E'-W)\}\, f_l(\mathfrak{k}\alpha') = \varepsilon_a(E', W)\, f_l(\mathfrak{k}\alpha'), \quad (8')$$

wo $\varepsilon_a(E', W) = \varepsilon(E', W) - i\pi\delta(E'-W)$ nach (13) die folgende Integraleigenschaft hat:

$$\int_0^\infty \varepsilon_a(E', W)\, dW f(k) = -\pi\int_0^\infty a(u)\, e^{i k_{E'}\cdot u}\, du, \text{ wo } a(u) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty f(t)\, dt \sin ut. \quad (14)$$

Die zu beweisende Gleichung (10) wird dann

$$-\frac{2\pi m}{h^2}\int \frac{e^{i k_{E'}|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\cdot F_l(\mathfrak{r}'\alpha')\, d\mathfrak{r}' = (2\pi)^{-3/2}\int e^{i(\mathfrak{r}\mathfrak{k})}\, d\mathfrak{k}\, \varepsilon_a(E', W) f_l(\mathfrak{k}\alpha'). \quad (10')$$

Wir beweisen zunächst die folgende Gleichung:

$$f_l(\mathfrak{k}\alpha') = (2\pi)^{-3/2}\int e^{-i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}')}\, d\mathfrak{r}'\cdot F_l(\mathfrak{r}'\alpha'). \quad (15)$$

Für $l = 1$ ist sie offenbar richtig; denn nach (2), (2'), (3), (3') und (4) ist

$$f_1(\mathfrak{k}\alpha') = (2\pi)^{3/2}(\mathfrak{k}\alpha'|V|\mathfrak{k}^0\alpha^0)$$
$$= (2\pi)^{-3/2}\int e^{-i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}')}\, d\mathfrak{r}' \int(\mathfrak{r}'\alpha'|V|\mathfrak{r}''\alpha^0)\cdot e^{i(\mathfrak{k}^0\mathfrak{r}'')}\, d\mathfrak{r}''$$

und

$$F_1(\mathfrak{r}'\alpha') = \int(\mathfrak{r}'\alpha'|V|\mathfrak{r}''\alpha^0)\, d\mathfrak{r}''\, e^{i(\mathfrak{r}''\mathfrak{k}^0)}.$$

Die Gültigkeit von (15) für beliebige l zeigen wir durch Induktion. Wir nehmen also an, daß diese Gleichung für die $(l-1)$-te Lösung richtig ist, aus dieser Voraussetzung ergibt sich mit Hilfe von (4) und (8')

$$\int(\mathfrak{k}\alpha'|V|\mathfrak{k}''\alpha'')\, d\mathfrak{k}''\, (\mathfrak{k}''\alpha''|l-1)$$
$$= \int d\mathfrak{k}''\, \varepsilon_a(E'', W'')\int(\mathfrak{k}\alpha'|V|\mathfrak{r}''\alpha'')\cdot(2\pi)^{-3/2}\, d\mathfrak{r}''\, e^{i(\mathfrak{r}''\mathfrak{k}'')}\, f_{l-1}(\mathfrak{k}''\alpha'')$$
$$= (2\pi)^{-3}\int d\mathfrak{k}''\, \varepsilon_a(E'', W'')\int d\mathfrak{r}'\, d\mathfrak{r}''\, (\mathfrak{k}\alpha'|V|\mathfrak{r}''\alpha'')\, e^{i(\mathfrak{k}'', \mathfrak{r}''-\mathfrak{r}')}\cdot F_{l-1}(\mathfrak{r}'\alpha'');$$

wir führen jetzt im $\mathfrak{k}''$-Raum Polarkoordinaten k'', ω'', χ'' ein, so daß $dk'' = k''^2 d\chi'' \sin\omega'' d\omega''$, dann können wir die Integration nach ω'' und χ'' mit der Integration nach $\mathfrak{r}'$ und $\mathfrak{r}''$ vertauschen, da die erforderliche Gleichmäßigkeit der Konvergenz der unendlichen Integrale in allen physikalischen Fällen gesichert sein wird*. Wir haben also zunächst die Funktion $e^{i(\mathfrak{k}'', \mathfrak{r}''-\mathfrak{r}')}$ über alle Richtungen von $\mathfrak{k}''$ zu integrieren; wählen wir bei der Ausführung dieser Integration die Richtung des Vektors $\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}'$ als Polarachse, wird dies einfach

$$\int_0^{\pi} \sin\omega''\, d\omega'' \int_0^{2\pi} d\chi\, e^{i k'' |\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}'| \cdot \cos\omega''} = \frac{4\pi}{k''} \cdot \frac{\sin k'' |\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}'|}{|\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}'|}.$$

Bedenkt man noch, daß $k''\, dk'' = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 m\, dW''$, so wird also

$$\int (\mathfrak{k}\alpha' | V | \mathfrak{k}''\alpha'') d\mathfrak{k}'' (\mathfrak{k}''\alpha'' | l-1) = (2\pi)^{-3} \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \cdot 4\pi m \int_0^{\infty} dW''\, \varepsilon_a(E'', W'')$$

$$\cdot k'' \int d\mathfrak{r}'\, d\mathfrak{r}'' (\mathfrak{k}\alpha' | V | \mathfrak{r}''\alpha'') \cdot F_{l-1}(\mathfrak{r}'\alpha'') \cdot \frac{\sin k'' |\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}'|}{k'' |\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}'|}.$$

Wir führen nun einen Augenblick statt $\mathfrak{r}'$ und $\mathfrak{r}''$ folgende Integrationsvariable ein: $\mathfrak{R}' = \mathfrak{r}' + \mathfrak{r}''$, $\mathfrak{R}'' = \mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}'$, dann ist $d\mathfrak{r}'\, d\mathfrak{r}'' = \frac{1}{8} d\mathfrak{R}'\, d\mathfrak{R}''$, weiter gehen wir im $\mathfrak{R}''$-Raum zu Polarkoordinaten R'', Θ'', Φ'' über und führen die Integrationen noch $\mathfrak{R}'$, Θ'' und Φ'' aus, dann erhalten wir für die rechte Seite

$$\frac{2m}{h^2} \int_0^{\infty} \varepsilon_a(E'', W'')\, dW''\, f(k'') \quad \text{wo } f(k'') = \int_0^{\infty} a(R'')\, dR'' \sin R''k''$$

und

$$a(R'') = \frac{R''}{8} \int_0^{2\pi} d\Phi'' \int_0^{\pi} \sin\Theta''\, d\Theta'' \int d\mathfrak{R}' \left(\mathfrak{k}\alpha' | V | \frac{\mathfrak{R}' + \mathfrak{R}''}{2} \alpha''\right) F_{l-1}\left(\frac{\mathfrak{R}' - \mathfrak{R}''}{2} \alpha''\right).$$

Mittels (14) ergibt dies

$$-\frac{2\pi m}{h^2} \int_0^{\infty} a(R'')\, dR''\, e^{i k_{E''} R''}.$$

---

* Überhaupt kann man die Reihenfolge aller Integrationen und Summationen ohne weiteres beliebig vertauschen, wenn die Integranden oder Summanden keine ε-Funktion enthalten. Ist dies aber der Fall, so muß die Vertauschbarkeit erst näher untersucht werden.

Führen wir nun rückwärts wieder die alten Variablen ein, so erhalten wir schließlich:

$$\int (\mathfrak{k}\alpha'|V|\mathfrak{k}''\alpha'')\,d\mathfrak{k}''\,(\mathfrak{k}''\alpha''|l-1)$$

$$= -\frac{2\pi m}{h^2}\int (\mathfrak{k}\alpha'|V|\mathfrak{r}''\alpha'')\,d\mathfrak{r}''\int F_{l-1}(\mathfrak{r}'\alpha'')\,\frac{e^{i k_{E'}|\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}'|}\,d\mathfrak{r}'$$

$$= (2\pi)^{-3/2}\int e^{-i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}')}\,d\mathfrak{r}'\,(\mathfrak{r}'\alpha'|V|\mathfrak{r}''\alpha'')\,d\mathfrak{r}''\,(\mathfrak{r}''\alpha''|l-1)$$

nach (9) und (4). Summieren wir diese Gleichung über α'', so ergibt sich, weil rechts die Summation mit der Integration nach $\mathfrak{r}'$ vertauschbar ist (siehe Fußnote S. 518):

$$f_l(\mathfrak{k}\alpha') = (2\pi)^{-3/2}\int e^{-i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}')}\,d\mathfrak{r}'\,F_l(\mathfrak{r}'\alpha').$$

Gilt also die Gleichung (15) für die $(l-1)$-te Näherung, dann gilt sie auch für die l-te, womit sie allgemein bewiesen ist. Nun läßt sich die Gültigkeit von (10′) leicht beweisen. Mit (15) wird nämlich die rechte Seite von (10′), wenn man im $\mathfrak{k}$-Raum Polarkoordinaten k, ω, χ einführt,

$$(2\pi)^{-3}\int \varepsilon_a(E', W)\cdot d\mathfrak{k}\int e^{i(\mathfrak{k},\,\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')}\,d\mathfrak{r}'\,F_l(\mathfrak{r}'\alpha')$$

$$= (2\pi)^{-3}\int_0^\infty k^2\,dk\,\varepsilon_a(E', W)\int_0^{2\pi} d\chi\int_0^{\pi}\sin\omega\,d\omega\int e^{i(\mathfrak{k},\,\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')}\,d\mathfrak{r}'\cdot F_l(\mathfrak{r}'\alpha').$$

Führen wir hier wieder die Integration nach den Winkel χ, ω aus, erhalten wir

$$(2\pi)^{-3}\,4\pi m\cdot\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2\int_0^\infty \varepsilon_a(E', W)\,dW\int d\mathfrak{r}'\,F_l(\mathfrak{r}'\alpha')\,\frac{\sin|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|k}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}.$$

Wir gehen jetzt ganz wie oben beim Beweis von (15) vor, d. h. wir führen statt der Integrationsvariablen $\mathfrak{r}'$ neue ein durch $\mathfrak{R} = \mathfrak{r}-\mathfrak{r}'$, also $d\mathfrak{r}' = -d\mathfrak{R}$, ferner führen wir im $\mathfrak{R}$-Raum Polarkoordinaten R, Θ, Φ ein und integrieren nach Θ und Φ. Dann können wir unmittelbar (14) anwenden und erhalten schließlich, wenn wir wieder rückwärts die alten Koordinaten einführen, für die rechte Seite von (10′):

$$-\frac{2\pi m}{h^2}\int F_l(\mathfrak{r}'\alpha')\,\frac{e^{i k_{E'}|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,d\mathfrak{r}',$$

was mit der linken Seite übereinstimmt.

Das Rechnen im Impulsraum wird also immer dieselben Resultate geben wie die ursprüngliche Bornsche Theorie, nur sind die Rechnungen im ersten Falle viel einfacher, was wir im nächsten Paragraphen am Beispiel der α-Streuung zeigen werden.

Aus den obigen Ausführungen geht hervor, daß das Rechnen mit Hauptwerten nur in den Fällen berechtigt ist, wo die auftretenden Integrale

$$P\int_0^\infty \frac{f(k)}{E'-W}\,dW \quad \text{gleich} \quad \int_0^\infty \varepsilon(E',W)\,dW\,f(k)$$

im Sinne von (13) sind. Nun zeigt man leicht, daß

$$P\int_0^\infty \frac{\sin u\,k}{E'-W}\,dW = -\pi\cos u\,k_{E'}$$

für alle u, so daß diese Bedingung nur dann erfüllt ist, wenn die Integrationen nach W und u in

$$P\int_0^\infty \frac{dW}{E'-W}\int_0^\infty a(u)\sin u\,k\,du$$

vertauschbar sind. Für eine analytische Berechnung von $\int_0^\infty \varepsilon(E',W)\,dW\,f(k)$ gebraucht man jedoch nur die Integraleigenschaften von $\varepsilon(E',W)$, welche in der Definition (13) explizit enthalten sind, da diese, wie im nächsten Paragraphen beispielsweise gezeigt wird, gestatten, für eine recht allgemeine Klasse von Funktionen das Integral explizit hinzuschreiben. In den Fällen, wo man auf eine numerische Berechnung des Integrals angewiesen ist, wäre es dagegen vorteilhaft, wenn man $\varepsilon(E',W)$ durch $\frac{1}{E'-W}$ ersetzen könnte, und es läßt sich leicht zeigen, daß dies sehr allgemein erlaubt ist. Aus der Definition des Cauchyschen Hauptwertes folgt nämlich, daß

$$P\int_0^\infty \frac{f(k)\,dW}{E'-W} = \left(\int_0^{E'-\Delta} + \int_{E'+\Delta}^\infty\right)\frac{f(k)\,dW}{E'-W} + \delta,$$

wo δ für genügend kleine Δ beliebig klein wird. Nun ist aber für endliche Δ das Integral auf der rechten Seite

$$\left(\int_0^{E'-\Delta} + \int_{E'+\Delta}^\infty\right)\frac{dW}{E'-W}\int_0^\infty a(u)\sin u\,k\,du = \int_0^\infty a(u)\,du\left(\int_0^{E'-\Delta} + \int_{E'+\Delta}^\infty\right)\frac{\sin u\,k}{E'-W}\,dW$$

$$= -\pi\int_0^\infty a(u)\cos(u\,k_{E'})\,du + \int_0^\infty a(u)\,du\,\varepsilon_\Delta(u),$$

wo

$$\varepsilon_\Delta(u) = \left(\int_0^{E'-\Delta} + \int_{E'+\Delta}^{\infty}\right) \frac{\sin u\,k}{E'-W}\,dW - P\tau \int_0^{\infty} \frac{\sin u\,k}{E'-W}\,dW$$

$$= -P\tau \int_{E'-\Delta}^{E'+\Delta} \frac{\sin u\,k}{E'-W}\,dW = P\tau \int_{k_{E'}-\Delta k'}^{k_{E'}+\Delta k'} \frac{\sin u\,k}{k_{E'}-k}\,dk;$$

setzt man jetzt

$$\sin u\,k = \sin u(k-k_{E'}) \cdot \cos u\,k_{E'} + \cos u\,(k-k_{E'}) \cdot \sin u\,k_{E'}$$

und

$$x = u\,(k-k_{E'}),$$

so erhält man schließlich

$$\varepsilon_\Delta(u) = \cos u\,k_{E'} \int_{-u\,\Delta k'}^{u\,\Delta k'} \frac{\sin x}{x}\,dx + \sin u\,k_{E'} \cdot P\tau \int_{-u\,\Delta k'}^{u\,\Delta k'} \frac{\cos x}{x}\,dx;$$

da $\frac{\cos x}{x}$ ungerade ist, wird der letzte Term Null. Nach dem obigen ist also das Rechnen mit Hauptwerten dann und nur dann berechtigt, wenn man für ein beliebiges ε $\Delta k'$ so wählen kann, daß

$$\int_0^{\infty} a(u)\,du \cos u\,k_{E'} \cdot 2 \int_0^{u\,\Delta k'} \frac{\sin x}{x}\,dx < \varepsilon$$

ist. Es läßt sich nun mühelos zeigen, daß diese Bedingung erfüllt ist, wenn bloß $\int_0^{\infty} |a(u) \cos u\,k_{E'}|\,du$ existiert, und dies wird wahrscheinlich in allen praktischen Fällen erfüllt sein.

Es mag noch erwähnt werden, daß die Integraleigenschaften (14) von $\varepsilon_a(E', W)$ auch für $E' < 0$ erhalten bleiben, wenn wir definitionsgemäß für $E' < 0$, $W > 0$

$$\varepsilon_a(E', W) = \frac{1}{E'-W} \text{ und } k_{E'} = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE'} = i\frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(-E')}$$

setzen, denn die Reihenfolge der Integrationen in

$$\int_0^{\infty} \frac{dW}{E'-W} f(k) = \int_0^{\infty} dW \int_0^{\infty} du\,\frac{a(u)\sin(u\,k)}{E'-W}$$

kann vertauscht werden, weil

$$\int_0^\infty \frac{a(u)\sin u\,k}{E'-W}\,du$$

in bezug auf k oder W im Intervall $0< W < \infty$ gleichmäßig konvergiert, da ferner

$$\int_0^\infty \frac{\sin u\,k}{E'-W}\,dW = -\int_0^\infty \frac{2k\sin u\,k\,dk}{k^2+\beta^2} = -\pi\,e^{-\beta u} \quad \text{(Laplacesches Integral)}$$

$$\beta = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(-E')}$$

wird also wirklich

$$\int_0^\infty \frac{dW}{E'-W}\,f(k) = -\pi\int_0^\infty a(u)\,e^{i\,k_{E'}\,u}\,du.$$

Transformiert man $(\mathfrak{k}\alpha'|l) = \varepsilon_a(E', W) f_l(\mathfrak{k}\alpha')$ mittels (5), so bekommt man also für $E' \leqq 0$ die Lösung von (1), welche im Unendlichen verschwindet, und für $E' > 0$ die Lösung, welche einer auslaufenden Welle entspricht*. Für große $r = |\mathfrak{r}|$ wird nach (9) und (15)

$$\sum_{l=1,2\cdots}(\mathfrak{r}\alpha'|l) = -\frac{2\pi m}{h^2}\,\frac{e^{i\,k_{E'}\cdot r}}{r}\sum_l \int e^{-i(\mathfrak{k}_{E'}\mathfrak{r}')}\cdot F_l(\mathfrak{r}'\alpha')\,d\mathfrak{r}'$$

$$= \left[-\frac{2\pi m}{h^2}(2\pi)^{3/2}\sum f_l(\mathfrak{k}_{E'},\alpha')\right]\cdot\frac{e^{i\,k_{E'}\cdot r}}{r},$$

wo $\mathfrak{k}_{E'}$ ein Vektor der Länge $k_{E'}$ darstellt. Der Streukoeffizient für Übergänge $\alpha^0 \to \alpha'$ ist also

$$\frac{k_{E'}}{k^0}\left|-\frac{2\pi m}{h^2}(2\pi)^{3/2}\sum_l f_l(\mathfrak{k}_{E'},\alpha')\right|^2 = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^2\cdot\frac{k_{E'}}{k^0}\left|\sum_l (2\pi)^{3/2} f_l(\mathfrak{k}_{E'},\alpha')\right|^2 \quad (16)$$

wo allgemein

$$\left.\begin{aligned} f_l(\mathfrak{k}_{E'}\alpha') &= \sum_{\alpha''}\int(\mathfrak{k}_{E'}\alpha'|V|\mathfrak{k}''\alpha'')\,d\mathfrak{k}''\,\varepsilon_a(E'', W'')\,f_{l-1}(\mathfrak{k}''\alpha'') \\ \text{und} \qquad f_1(\mathfrak{k}\alpha') &= (2\pi)^{3/2}(\mathfrak{k}\alpha'|V|\mathfrak{k}^0\alpha^0). \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

* Wünschen wir (für $E' > 0$) die Lösung, die einer einlaufenden Welle entspricht, so müssen wir $\varepsilon_a(E', W)$ durch $\varepsilon_e(E', W) = \varepsilon(E', W) + i\pi\delta(E'-W)$ ersetzen.

Wir betrachten jetzt den Stoß zwischen einem α-Teilchen und einem unendlich schweren Atom. Da die Streuung in diesem Falle im wesentlichen nur vom Kern herrührt, können wir hier den Streukörper auffassen als ein Gebilde mit nur einem Zustand α^0. Wir sehen also ab von der Ionisierbarkeit der Elektronenschalen, so daß sich letztere nur durch einen Abschirmungsfaktor $e^{-\frac{r}{R}}$ ($R \sim 10^{-8}$ cm, Größenordnung der Atomradien) in der Wechselwirkungsenergie bemerkbar machen. Es ist dann $E^0 = W^0 = \frac{h^2 k^{0\,2}}{8\pi^2 m}$ gleich der kinetischen Energie des einfallenden Teilchens und V eine Funktion des Abstandes r zwischen Teilchen und Kern allein. Also $(\mathfrak{r}' | V | \mathfrak{r}'') = V(r')\delta(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'')$. Wir haben nach (16) $\sum_l (2\pi)^{3/2} f_l(\mathfrak{k}_{W^0})$ zu berechnen

Das erste Glied dieser Summe wird dann nach (17) und (4)

$$(2\pi)^{3/2} f_l(\mathfrak{k}_{W^0}) = \int V(r)\, d\mathfrak{r}\, e^{i(\mathfrak{r}, \mathfrak{k}_{W^0} - \mathfrak{k}^0)} = G(|\mathfrak{k}_{W^0} - \mathfrak{k}^0|),$$

wo G eine Funktion des absoluten Betrages von $\mathfrak{k}_{W^0} - \mathfrak{k}^0$ allein ist. Weiter ist

$$(2\pi)^{3/2} f_2(\mathfrak{k}_{W^0}) = (2\pi)^{3/2} \int (\mathfrak{k}_{W^0} | V | \mathfrak{k}'')\, d\mathfrak{k}''\, \varepsilon_a(W^0, W'') f_1(\mathfrak{k}'')$$

$$= (2\pi)^{-3} \int d\mathfrak{k}''\, \varepsilon_a(W^0, W'') \cdot G(|\mathfrak{k}_{W^0} - \mathfrak{k}''|) \cdot G(|\mathfrak{k}'' - \mathfrak{k}^0|)$$

$$= (2\pi)^{-3} \int_0^\infty k^2\, dk \int_0^{2\pi} d\chi \int_0^{\pi} \sin\omega\, d\omega\, \varepsilon_a(W^0, W) \cdot G(|\mathfrak{k}_{W^0} - \mathfrak{k}''|) \cdot G(|\mathfrak{k}'' - \mathfrak{k}^0|),$$

wenn wir im $\mathfrak{k}''$-Raume polare Koordinaten k, χ, ω einführen; legen wir die Polarachse so, daß sie den Winkel Θ zwischen $\mathfrak{k}^0$ und $\mathfrak{k}_{W^0}$ halbiert, so erhalten wir einfach

$$|\mathfrak{k}'' - \mathfrak{k}^0|^2 = k^{0\,2} + k^2 - 2k^0 k\left(\cos\frac{\Theta}{2}\cos\omega + \sin\frac{\Theta}{2}\sin\omega\cos\chi\right) = k^{0\,2} + k^2 - 2k^0 k\cos\alpha^0$$

$$|\mathfrak{k}_{W^0} - \mathfrak{k}''| = k^{0\,2} + k^2 - 2k^0 k\left(\cos\frac{\Theta}{2}\cos\omega - \sin\frac{\Theta}{2}\sin\omega\cos\chi\right) = k^{0\,2} + k^2 - 2k^0 k\cos\alpha.$$

Nun sieht man leicht, daß in diesem Koordinatensystem

$$\int_0^{\pi} \sin\omega\, d\omega\, h(|\mathfrak{k}_{W^0} - \mathfrak{k}''|) \cdot h(|\mathfrak{k}'' - \mathfrak{k}^0|) = \tfrac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin\omega\, d\omega\, \varphi(k, \chi, \omega), \quad (18)$$

wo

$$\varphi(k, \chi, \omega) = G\left(\sqrt{k^{0\,2} + k^2 - 2k^0 k\cos\alpha}\right) \cdot G\left(\sqrt{k^{0\,2} + k^2 - 2k^0 k\cos\alpha^0}\right)$$
$$+ G\left(\sqrt{k^{0\,2} + k^2 + 2k^0 k\cos\alpha^0}\right) \cdot G\left(\sqrt{k^{0\,2} + k^2 + 2k^0 k\cos\alpha}\right)$$

also eine gerade Funktion von k ist. Dann wird*

$$(2\pi)^{3/2} f_2 = \frac{2\pi m}{h^2} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\chi \int_0^{\pi} \sin\omega \, d\omega \int_0^{\infty} \varepsilon_a (W^0, W) \, dW \cdot k \, \varphi (k, \chi, \omega). \quad (19)$$

Um die Integration nach W auszuführen, haben wir erst die Funktion $k\varphi(k)$ in ein Fourierintegral zu zerlegen, die Koeffizienten sind

$$r (u) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} x \, \varphi (x) \sin u x \, dx;$$

nun ist $x\varphi(x)$ ungerade, falls weiter $z\varphi(z)$ in der positiv imaginären Halbebene analytisch ist; (ausgenommen bei einer endlichen Anzahl von Polen a_n mit den Residuen R_n) erhalten wir**:

$$a (u) = \frac{2}{\pi} \cdot \pi \sum_n R_n \, e^{i u a_n},$$

wo die Summation über alle Pole in der positiven Halbebene zu erstrecken ist. Nach (14) wird dann

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_a (W^0, W) \, dW \cdot k \, \varphi (k) = -\pi \int_0^{\infty} (2 \sum_n R_n \, e^{i u a_n}) \cdot e^{i u k^0} \, du$$

$$= -2\pi \sum_n R_n \frac{e^{i u a_n}}{i (k^0 + a_n)} \Bigg|_{u=0}^{u=\infty} = \frac{2\pi}{i} \sum_n \frac{R_n (\chi, \omega)}{k^0 + a_n (\chi, \omega)}$$

und also

$$(2\pi)^{3/2} f_2 = \frac{2\pi m}{h^2} \frac{\pi}{i} \sum_n \int_0^{2\pi} d\chi \int_0^{\pi} \sin\omega \, d\omega \, \frac{R_n (\chi, \omega)}{k^0 + a_n (\chi, \omega)}, \quad (20)$$

---

* Die Integrationen nach k, χ und ω sind offenbar vertauschbar, wenn das unendliche Integral $\int_0^{\infty} a (u, \chi, \omega) \, du \, e^{i u k^0}$ in bezug auf χ, ω für $0 \leqslant \chi \leqslant 2\pi$, $0 \leqslant \omega \leqslant \pi$ gleichmäßig konvergiert, wo $a(u)$ die Fourierkoeffizienten der Funktion $k \varphi (k, \chi, \omega) = \int a (u, \chi, \omega) \, du \sin u k$ sind. Dies muß offenbar in allen physikalischen Fällen der Fall sein. Bei dem weiter unten gemachten Ansatz für V ist diese Bedingung, wie man leicht sieht, erfüllt.

** Siehe z. B. Whittaker u. Watson, Modern Analyses, S. 115.

womit die Aufgabe auf eine Integration nach den Winkeln reduziert ist. Um die Rechnungen weiterzuführen, müssen wir natürlich eine Annahme über V machen, und wir wollen hier erst den Fall betrachten, wo Kern und Teilchen nach dem Coulombgesetz aufeinander wirken, also

$$(\mathfrak{r}|V|\mathfrak{r}') = \frac{Ze\cdot E}{r}\cdot e^{-\frac{r}{R}}\cdot\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'), \tag{21}$$

wenn Ze und E die Ladungen des Kerns und des Teilchens bedeuten. Dann wird

$$G(|\mathfrak{k}''-\mathfrak{k}^0|) = \int \frac{Ze\cdot E}{r}\, e^{-\frac{r}{R}}\, e^{i(\mathfrak{r},\,\mathfrak{k}''-\mathfrak{k}^0)}\, d\mathfrak{r} = \frac{4\pi\cdot ZeE}{|\mathfrak{k}''-\mathfrak{k}^0|^2+\frac{1}{R^2}}$$

$$= \frac{K}{k^2-2kk^0\cos\alpha^0+k^{0\,2}+\frac{1}{R^2}} = \frac{K}{(k-a^0)\,(k-\overline{a^0})}\,, \quad \text{wo } K=4\pi ZeE$$

und

$$a^0 = k^0\cos\alpha^0 + i\sqrt{k^{0\,2}\sin^2\alpha^0+\frac{1}{R^2}}\,;$$

weiter wird

$$\varphi = \frac{K^2}{(k-a)\,(k-\bar{a})\,(k-a^0)\,(k-\overline{a^0})} + \frac{K^2}{(k+a)\,(k+\bar{a})\,(k+a^0)\,(k+\overline{a^0})},$$

wo

$$a = k^0\cos\alpha + i\sqrt{k^{0\,2}\sin^2\alpha+\frac{1}{R^2}}$$

aus a^0 hervorgeht, indem man α^0 durch α ersetzt. Die Pole der positiv imaginären Halbebene liegen also bei $a, a^0, -\bar{a}, -\overline{a^0}$, und die entsprechenden Residuen von $z\varphi(z)$ sind

$$A = \frac{aK^2}{(a-\bar{a})\,(a-a^0)\,(a-\overline{a^0})},\quad A^0 = \frac{a^0K^2}{(a^0-\overline{a^0})\,(a^0-a)\,(a^0-\bar{a})},\quad \bar{A} \text{ und } \bar{A}^0.$$

Also

$$a(u) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty x\varphi(x)\sin ux\,dx = 2\{Ae^{iau}+\bar{A}e^{-i\bar{a}u}+A^0e^{ia^0u}+\bar{A}^0e^{-i\overline{a^0}u}\}$$

und

$$\int_0^\infty \varepsilon_a (W^0, W)\, dW\, k\, \varphi(k) = -\pi \int_0^\infty a(u)\, e^{i u k^0}\, du$$

$$= -\pi \int_0^\infty a(u) \cos u k^0\, du - i\pi \int_0^\infty a(u) \sin u k^0\, du = J_1 + J_2.$$

J_1 und J_2 entsprechen den beiden Summanden $\varepsilon(W^0, W)$ und $-i\pi\,\delta(W^0 - W)$ in $\varepsilon_a(W^0, W)$ und zwar ist

$$J_2 = -i\pi \int_0^\infty a(u) \sin u k^0\, du$$

$$= -i\pi 2 \left\{ \frac{A k^0}{k^{0\,2} - a^2} + \frac{\bar{A} k^0}{k^{0\,2} - \bar{a}^2} + \frac{A^0 k^0}{k^{0\,2} - a^{0\,2}} + \frac{\bar{A}^0 k^0}{k^{0\,2} - \bar{a}^{0\,2}} \right\}$$

$$= -i\pi 2 \{X + X^0\}$$

mit

$$X = \frac{A k^0}{k^{0\,2} - a^2} + \frac{\bar{A} k^0}{k^{0\,2} - \bar{a}^2} \text{ und } X^0 = \frac{A^0 k^0}{k^{0\,2} - a^{0\,2}} + \frac{\bar{A}^0 k^0}{k^{0\,2} - \bar{a}^{0\,2}}.$$

Dies ist natürlich nach dem Fouriertheorem gleich $-i\pi k^0\, \varphi(\mathfrak{k}^0)$, was auch durch direktes Ausrechnen bestätigt werden kann. Weiter ist

$$J_1 = -\pi \int_0^\infty a(u) \cdot \cos u k^0\, du$$

$$= -\pi 2 \left\{ -\frac{A\, i a}{k^{0\,2} - a^2} - \frac{\bar{A}(-i\bar{a})}{k^{0\,2} - \bar{a}^2} - \frac{A^0\, i a^0}{k^{0\,2} - a^{0\,2}} - \frac{\bar{A}^0 (-i\bar{a}^0)}{k^{0\,2} - \bar{a}^{0\,2}} \right\}$$

$$= -\pi 2 \{Y + Y^0\}$$

mit

$$Y = -\frac{i a A}{k^{0\,2} - a^2} + \frac{i \bar{a} \bar{A}}{k^{0\,2} - \bar{a}^2}, \quad Y^0 = -\frac{i a^0 A^0}{k^{0\,2} - a^{0\,2}} + \frac{i \bar{a}^0 \bar{A}^0}{k^{0\,2} - \bar{a}^{0\,2}}.$$

Indem man die Ausdrücke für A, a, A^0 und a^0 einführt, erhält man durch elementare Rechnung

$$Y = \frac{X}{2 k^0 R \sqrt{k^{0\,2} R^2 \sin^2 \alpha + 1}}. \tag{22}$$

Nach (19) ist also

$$(2\pi)^{3/2} f_2(\mathfrak{k}_{W^0}) = \frac{2\pi m}{h^2} \cdot \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin\omega\, d\omega \int_0^{2\pi} d\chi \, \{J_1(\omega, \cos\chi) + J_2(\omega, \cos\chi)\}.$$

X^0 und Y^0 entstehen aus X und Y, wenn wir α durch α^0 und α^0 durch α ersetzen, das heißt aber

$$X^0(\omega, \cos\chi) = X(\omega, -\cos\chi), \quad Y^0(\omega, \cos\chi) = Y(\omega, -\cos\chi).$$

Also

$$\int_0^{2\pi} X^0(\omega, \cos\chi)\, d\chi = \int_0^{\pi} X^0(\omega, \cos\chi)\, d\chi + \int_{\pi}^{2\pi} X^0(\omega, \cos\chi)\, d\chi$$

$$= \int_{\pi}^{2\pi} X^0(\omega, -\cos\chi')\, d\chi' + \int_0^{\pi} X^0(\omega, -\cos\chi'')\, d\chi''$$

mit

$$\chi' = \pi + \chi \text{ und } \chi'' = \chi - \pi, \text{ oder } \int_0^{2\pi} X^0(\omega, \cos\chi)\, d\chi = \int_0^{2\pi} X(\omega, \cos\chi)\, d\chi.$$

ebenso

$$\int_0^{2\pi} Y^0(\omega, \cos\chi)\, d\chi = \int_0^{2\pi} Y(\omega, \cos\chi)\, d\chi.$$

Also

$$(2\pi)^{3/2} f_2(\mathfrak{k}_{W^0}) = \frac{2\pi m}{h^2} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin\omega\, d\omega \int_0^{2\pi} d\chi \{-i\pi 4X - \pi 4Y\}. \quad (23)$$

Für α-Strahlen ist jedoch $k^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \sim 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-1}$, wo λ die de Broglie'sche Wellenlänge der Teilchen ist, also $\frac{1}{k^0 R} = \frac{\lambda}{2\pi R} \sim 10^{-5} \ll 1$, d. h. die Wellenlänge der α-Teilchen ist klein gegen den Atomradius. Wir haben dann nach (22) $Y \ll X$ für alle Werte von χ und ω. Das bedeutet aber, daß wir für α-Teilchen in (19) $\varepsilon_a(W^0, W) = \varepsilon(W^0, W) - i\pi\delta(W^0 - W)$ durch $-i\pi\delta(W^0 - W)$ ersetzen können, da der Beitrag, den $\varepsilon(W^0, W)$ liefert, vernachlässigbar klein ist, wir erhalten dann einfach unter Berücksichtigung von (18)

$$(2\pi)^{3/2} f_2(\mathfrak{k}_{W^0}) = -i\pi \cdot \frac{2\pi m k^0}{h^2} \int d\Omega\, h(|\mathfrak{k}_{W^0} - \mathfrak{k}''_{W^0}|) \cdot h(|\mathfrak{k}''_{W^0} - \mathfrak{k}^0|), \quad (20')$$

wo $d\Omega$ ein Raumwinkelelement der Richtung $\mathfrak{k}''_{W^0}$ bedeutet und die Integration über alle Richtungen von $\mathfrak{k}''_{W^0}$ zu erstrecken ist.

Dieser einfache Ausdruck (20′) gilt jedoch nur für α-Teilchen, bei Elektronen ist die de Broglie'sche Wellenlänge von der Größenordnung der Atomradien, so daß Y von derselben Größenordnung wird wie X; statt (20′) hat man in diesem Falle die Gleichung (20) oder (23) heranzuziehen.

Wir haben jetzt das Integral $J = \int d\Omega\, h\,(|\mathfrak{k}_{W^0} - \mathfrak{k}''_{W^0}|)\cdot h\,(|\mathfrak{k}''_{W^0} - \mathfrak{k}^0|)$ zu berechnen, es ist

$$J = \int_0^{\pi} \sin\omega\, d\omega \int_0^{2\pi} d\chi \frac{K^2}{\left[2k^{02}\left(1-\cos\frac{\Theta}{2}\cos\omega\right)+\frac{1}{R^2}+2k^{02}\sin\frac{\Theta}{2}\sin\omega\cdot\cos\chi\right]\cdot\left[2k^{02}\left(1-\cos\frac{\Theta}{2}\cos\omega\right)+\frac{1}{R^2}-2k^{02}\sin\frac{\Theta}{2}\sin\omega\cdot\cos\chi\right]}$$

$$= \int_0^{\pi} \sin\omega\, d\omega \int_0^{2\pi} d\chi \frac{K^2}{a^2 - b^2\cos^2\chi},\quad a = 2k^{02}\left(1-\cos\frac{\Theta}{2}\cos\omega\right)+\frac{1}{R^2};\quad b = 2k^{02}\sin\frac{\Theta}{2}\sin\omega.$$

Setzen wir $e^{i\chi} = z$, so wird

$$\int_0^{2\pi} d\chi \frac{K^2}{a^2 - b^2\cos^2\chi} = -\frac{4K^2}{ib^2}\oint \frac{z\,dz}{\left(z^2 - \frac{2a}{b}z + 1\right)\left(z^2 + \frac{2a}{b}z + 1\right)} = -\frac{4}{ib^2}\cdot 2\pi i\,\Sigma R,$$

wo ΣR die Summe der Residuen der Integranden an den Polen, welche innerhalb des Einheitskreises liegen, bedeutet. Also

$$\int_0^{2\pi} d\chi \frac{K^2}{a^2 - b^2\cos^2\chi} = \frac{2\pi\cdot K^2}{a\sqrt{a^2 - b^2}}$$

und wenn wir $\cos\omega = x$ setzen:

$$J = -\int_1^{-1} \frac{K^2\, 2\pi\, dx}{\left[2k^{02} + \frac{1}{R^2} - 2k^{02}\cos\frac{\Theta}{2}\cdot x\right]\sqrt{\left(2k^{02}+\frac{1}{R^2}\right)^2 - 4k^{04}\sin^2\frac{\Theta}{2} - 4k^{02}\left(2k^{02}+\frac{1}{R^2}\right)\cdot x + 4k^{04}\cdot x^2}}.$$

Dies läßt sich aber nach elementaren Methoden ausrechnen, und man erhält

$$J=\frac{\pi\cdot K^2}{2k^{0\,4}\sin^2\frac{\Theta}{2}\sqrt{1+\frac{1}{k^{0\,2}R^2\sin^2\frac{\Theta}{2}}\left(1+\frac{1}{4k^{0\,2}R^2}\right)}}\cdot\log\frac{\sqrt{\left(1+\frac{1}{2k^{0\,2}R^2}\right)^2-\cos^2\frac{\Theta}{2}}+\sin\frac{\Theta}{2}}{\sqrt{\left(1+\frac{1}{2k^{0\,2}R^2}\right)^2-\cos^2\frac{\Theta}{2}}-\sin\frac{\Theta}{2}}$$

also

$$(2\pi)^{3/2}f_2(\mathfrak{k}_{W^0})=-\frac{i\pi\cdot ZeE}{hv}\cdot\frac{4\pi ZeE}{2k^{0\,2}\sin^2\frac{\Theta}{2}\sqrt{1+\frac{1}{k^{0\,2}R^2\sin^2\frac{\Theta}{2}}\left(1+\frac{1}{4k^{0\,2}R^2}\right)}}$$

$$\cdot\log\frac{\sqrt{\left(1+\frac{1}{2k^{0\,2}R^2}\right)^2-\cos^2\frac{\Theta}{2}}+\sin\frac{\Theta}{2}}{\sqrt{\left(1+\frac{1}{2k^{0\,2}R^2}\right)^2-\cos^2\frac{\Theta}{2}}-\sin\frac{\Theta}{2}},\tag{24}$$

wenn v die Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen ist. Läßt man R gegen Unendlich gehen, d. h. betrachtet man den Grenzfall eines nackten Kernes ohne Elektronenhülle, so ergibt die erste Näherung bekanntlich exakt die auch in der Quantenmechanik gültige Rutherfordsche Streuformel. Dies muß aber ein mathematischer Zufall sein, dem keine Bedeutung beigelegt werden kann, denn aus (24) sieht man, daß die zweite Näherung in diesem Grenzfall für alle Θ unendlich wird. Die Methode ist also nur für endliche R sinnvoll und wir erhalten da

$$(2\pi)^{3/2}f_1(\Theta)=\frac{4\pi ZeE}{2k^{0\,2}\sin^2\frac{\Theta}{2}\left(1+\frac{1}{2k^{0\,2}R^2\sin^2\frac{\Theta}{2}}\right)}$$

$$K=\frac{(2\pi)^{3/2}f_2(\Theta)}{(2\pi)^{3/2}f_1(\Theta)}=-\frac{i\pi ZeE}{hv}\cdot\frac{1+\frac{1}{2k^{0\,2}R^2\sin^2\frac{\Theta}{2}}}{\sqrt{1+\frac{1}{k^{0\,2}R^2\sin^2\frac{\Theta}{2}}\left(1+\frac{1}{4k^{0\,2}R^2}\right)}}$$

$$\cdot\log\frac{\sqrt{\left(1+\frac{1}{2k^{0\,2}R^2}\right)^2-\cos^2\frac{\Theta}{2}}+\sin\frac{\Theta}{2}}{\sqrt{\left(1+\frac{1}{2k^{0\,2}R^2}\right)^2-\cos^2\frac{\Theta}{2}}-\sin\frac{\Theta}{2}}.\tag{25}$$

Damit man sich mit der ersten Bornschen Näherung begnügen kann, muß K für alle Θ sehr klein gegen Eins sein.

Für α-Teilchen läßt sich der Ausdruck (25) wesentlich vereinfachen, da wir nach $\dfrac{1}{k^{0\,2} R^2 \sin^2 \dfrac{\Theta}{2}}$ entwickeln können, falls Θ nicht so klein ist, daß $\sin \Theta/2$ sich der Größenordnung 10^{-5} nähert, also

$$K = - \frac{i \pi Z e \cdot E}{h v} \cdot \log 4 R^2 k^{0\,2} \sin^2 \frac{\Theta}{2}$$

für gewöhnliche Θ.

Bei abnehmendem Θ nimmt K ab, und für $\Theta \to 0$ nähert es sich nach (25) dem Wert $- \dfrac{i \pi Z e \cdot E}{h v}$. Den größten Wert von K haben wir für $\Theta = \pi$ und zwar wird dann

$$K_{\max} = - \frac{i \pi Z e \cdot E}{h v} \cdot \log 4 k^{0\,2} R^2.$$

Nun ist $\log 4 k^{0\,2} R^2 \sim 10$, die erste Bornsche Näherung genügt also nur, wenn

$$10 \pi \cdot \frac{Z e E}{h v} \ll 1.$$

Diese Bedingung ist aber offenbar bei keinem der heute bekannten α-Strahlgeschwindigkeiten erfüllt; noch im günstigsten Falle der Streuung von α-Teilchen an Wasserstoff und bei der α-Strahlgeschwindigkeit $v = 1{,}922 \cdot 10^9$ cm/sec wird die linke Seite dieser Ungleichung gleich 1,1.

Zwar haben wir bis jetzt nur den Fall betrachtet, wo zwischen Teilchen und Kern eine Coulombkraft wirkt: aus der Gleichung (20′) sieht man* aber leicht, daß die zweite Näherung bei einem Gamowschen Kernpotential nicht wesentlich kleiner sein kann, denn sie hängt ja nur von der Funktion G, d. h. von der ersten Näherung f_1 ab, und die erste Näherung, welche eine reelle Größe ist, muß, wenn ihr Quadrat die Intensität der anomalen Streuung geben soll, für alle Richtungen von derselben Größenordnung sein wie im Falle einer Coulombwechselwirkung zwischen Teilchen und Kern. Dieser Sachverhalt tritt erst in der Impulsdarstellung deutlich zutage.

Zum Schluß betrachten wir noch die Streuung von Elektronen bei neutralen Atomen. Eine genaue Berechnung der zweiten Näherung ist dort mühsamer als bei α-Teilchen, wir können hier nämlich nicht mehr

* (20′) war nur der imaginäre Teil von (23) und es könnte ja sein, daß der reelle Teil nur im Coulombfeld klein ist im Verhältnis zum imaginären. Dies würde aber natürlich nichts helfen, da ja Realteil und Imaginärteil beide klein sein müssen im Verhältnis zur ersten Näherung, damit man sich mit letzterer begnügen kann.

das Atom als einen Streukörper mit nur einem Zustand α^0 auffassen. Die zweite Näherung der elastischen Stöße ist dann nach (16) und (17) durch

$$(2\pi)^{3/2} f_2(\mathfrak{k}_{W^0}\alpha^0) = (2\pi)^3 \sum_{\alpha''} \int (\mathfrak{k}_{W^0}\alpha^0|V|\mathfrak{k}''\alpha'')\, d\mathfrak{k}''\, \varepsilon_a(E'',W'')\cdot(\mathfrak{k}''\alpha''|V|\mathfrak{k}^0\alpha^0) \quad (26)$$

bestimmt. Wir wollen hier jedoch nur die Größenordnung dieser Größe abschätzen, und die ist, wie man leicht sieht, durch dasjenige Glied der Summe bestimmt, für welches $\alpha'' = \alpha^0$ gleich dem Grundzustand des Atoms ist, weil die anderen Glieder, welche angeregten Zuständen entsprechen, sämtlich kleiner, für hochangeregte Zustände sogar verschwindend klein sind. Also

$$(2\pi)^{3/2} f_2(\mathfrak{k}_{W^0}\alpha^0) \sim (2\pi)^3 \int (\mathfrak{k}_{W^0}\alpha^0|V|\mathfrak{k}''\alpha^0)\, d\mathfrak{k}''\, \varepsilon_a(W^0,W'')\, (\mathfrak{k}''\alpha^0|V|\mathfrak{k}^0\alpha^0).$$

Wir haben erst $(\mathfrak{r}\alpha^0 \mid V \mid \mathfrak{k}''\alpha^0)$ zu berechnen, wo V die Summe der Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Kern und zwischen dem Teilchen und den Elektronen des Atoms ist. Nun hat aber Born* beispielsweise beim Wasserstoff gezeigt, daß $(\mathfrak{r}\alpha^0 \mid V \mid \mathfrak{r}'\alpha^0)$ für den Grundzustand die Form (21) hat; das wesentliche dabei ist die Exponentialfunktion mit dem Exponenten $-r/R$, wo R die Größenordnung des Atomradius 10^{-8} cm hat, und die bleibt erhalten, wenn wir Atome mit mehreren Elektronen betrachten. Daraus folgt aber, daß die Größenordnung von $(2\pi)^{3/2} f_2(\mathfrak{k}_{W^0}\alpha^0)$ durch die rechte Seite von (23) gegeben ist. Nun ist aber der Beitrag des Gliedes Y im Integranden nicht mehr klein gegenüber dem des Gliedes X, weil $k^0 R$ sich bei Elektronen der Größenordnung Eins nähert, sondern die beiden Beiträge müssen nach (22) dieselbe Größenordnung haben. Wir brauchen jedoch für unsere Abschätzung nur den Beitrag des Gliedes X auszurechenen (wenn nicht $k^0 R \ll 1$, dann wäre nämlich Y das Hauptglied, dieser Fall liegt aber sicher außerhalb dem Anwendungsgebiet der Bornschen Methode), d. h. wir können auch (20′) übernehmen, wenn wir das Gleichheitszeichen durch das $\sim$-Zeichen ersetzen, und die Kleinheit der durch (25) definierten Größe K wird auch für Elektronen das Kriterium dafür sein, daß die höheren Näherungen vernachlässigt werden können. Da $k^0 R \sim 1$, wird für Elektronen $K \sim \dfrac{\pi \cdot Z e^2}{h v}$, und wir haben notwendig zu fordern, daß

$$\frac{\pi Z e^2}{h v} \ll 1 \quad (27)$$

sein soll.

Wir wollen jetzt untersuchen, in welchen Fällen (27) erfüllt ist. Die Zahlen in der folgenden Tabelle bedeuten die Werte der Größe $\dfrac{\pi Z e^2}{h v}$ für die entsprechenden Werte von Z und v.

*M. Born, Gött. Nachr. 1926, S. 146, Heft 2.

Bei Helium und einer Energie von 20 oder 40 kV der einfallenden Elektronen ist also die erste Näherung sicher genügend. Bei 210 Volt ist es schon zweifelhaft; das entspricht den Versuchsbedingungen von

	210 Volt	20000 Volt	40000 Volt
He. . $Z = 2$	0,25	0,03	0,02
Al . . 13			0,12
Ag. . 47			0,42
Au. . 79		1,0	0,77

Dymond und Watson*, noch schlimmer wird es bei Au und 20 kV, was den Versuchen von G. P. Thomson** entspricht. Dort ist $K \sim 1$, und es scheint daher ausgeschlossen, daß die höheren Näherungen vernachlässig werden dürfen. Trotzdem stimmt aber in beiden Fällen, wie Mott gezeigt hat, die erste Näherung innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Messungen überein. Dasselbe ist bei den Versuchen von Mark und Wierl*** über die Streuung von 40 kV-Elektronen bei Al, Ag und Au der Fall, obwohl dies nach unserer Tabelle jedenfalls bei Ag und Au nicht zu erwarten wäre. Nun haben wir bei unserer Abschätzung allerdings nur das Hauptglied berücksichtigt, und es wäre natürlich denkbar, daß die Glieder mit $\alpha'' \neq \alpha^0$ in (26) das Glied mit $\alpha'' = \alpha^0$ teilweise aufheben, oder daß die höheren Näherungen die zweite Näherung zufällig teilweise kompensieren. Daß dies bei so vielen verschiedenen Fällen eintreten sollte, ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Die Erklärung dürfte vielmehr die folgende sein. Bei allen diesen Messungen hat man wie auch Mott hervorhebt, nur die relative Intensität für verschiedene Streuwinkel bei *einer* bestimmten Geschwindigkeit gemessen. Nun sieht man, daß die Größe K nur wesentlich von der Geschwindigkeit und nicht so sehr vom Winkel abhängt, so daß man nicht von einer Übereinstimmung zwischen Rechnungen und Experiment reden kann, bevor die Messungen bei einem Element für verschiedene Geschwindigkeiten ausgeführt sind. Es handelt sich mit anderen Worten darum, zu prüfen, ob die Intensität eine Funktion von $v \sin \Theta/2$ allein ist.

Herrn Prof. N. Bohr und Herrn Dr. O. Klein bin ich für viele kritische Bemerkungen und freundliches Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Oktober 1930.

* W. Dymond u. W. Watson, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 571, 1928.
** G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 352, 1929.
*** H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **60**, 741, 1930.

Über die Anwendungen des Gesetzes ferromagnetischer Anisotropie zur Berechnung der Eigenschaften polykristallinischen Eisens.

Von N. S. Akulov, zurzeit in Königsberg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1930.)

Es wird eine Formel abgeleitet, die bei Benutzung der Messungsergebnisse für Einkristalle 1. die Magnetisierungsarbeit, 2. die Magnetostriktion und 3. die durch die Magnetisierung verursachte Änderung des elektrischen Widerstandes der reinen polykristallinischen Ferromagnetika berechnen läßt. Im Falle der Sättigung gilt diese Formel streng, im Falle beliebiger Intensität teils streng, teils annähernd. Es wird auch die analoge Formel zur Berechnung der Magnetisierungskurve gegeben.

§ 1. Die Endaufgabe jeder Theorie des Ferromagnetismus ist die Berechnung der magnetischen Eigenschaften polykristallinischer Ferromagnetika. Für die Technik sind dabei besonders die isothermischen Magnetisierungsprozesse interessant. Viele Versuche, diese Aufgabe zu lösen, führten bis heute nicht zum Ziele. So gibt die Weisssche Theorie bekanntlich eine befriedigende Erklärung der Abhängigkeit der Sättigungsintensität und der spezifischen Wärme von der Temperatur, dagegen fallen die magnetischen Eigenschaften bei konstanter Temperatur entweder ganz aus dem Rahmen dieser Theorie, wie z. B. die Magnetostriktion und alle mit ihr verknüpften Erscheinungen, oder die Schlüsse dieser Theorie stehen im Widerspruch mit der Erfahrung, wie z. B. die merkwürdige Form der Magnetisierungskurve des Perminvars* oder etwa die sehr geringen Hysteresisverluste „weicher" Ferromagnetika**.

Dementsprechend schien die Aufgabe der quantitativen Berechnung der magnetischen Eigenschaften des elektrolytischen Eisens noch vor einigen Jahren sehr weit von ihrer Lösung entfernt.

In der letzten Zeit wurden zwar die magnetischen Eigenschaften von Fe- und Ni-Einkristallen von verschiedenen Forschern vielseitig untersucht, doch konnten die dabei gewonnenen Resultate nicht zur Berechnung der Eigenschaften polykristallinischer Ferromagnetika angewandt werden, da trotz der zahlreichen Messungen die analytische Abhängigkeit der Eigenschaften von der Richtung der Magnetisierung relativ zu den Kristallachsen unbekannt war.

---

* N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **64**, 817, 1930.

** N. S. Akulov, ebenda, S. 559.

Jetzt, wo diese Abhängigkeit gefunden ist*, bietet die Aufgabe der *quantitativen* Berechnung der Eigenschaften polykristallinischen Eisens und Nickels aus dem bekannten Verhalten der Einkristalle, besonders im Falle der Sättigung, keine Schwierigkeiten.

§ 2. Ableitung der allgemeinen Formel für Polykristalle. Bezeichnen wir wie früher mit

$$1. \quad \lambda = \frac{\delta l}{l}$$

die relative Längenänderung des Kristalls, die parallel zum Magnetisierungsvektor infolge der Magnetisierung auftritt, weiter mit

$$2. \quad \frac{\delta R}{R}$$

die relative Änderung des elektrischen Widerstandes infolge der Magnetisierung des Kristalls, und schließlich mit

$$3. \quad \sigma = \int_0^J H_p \, dJ$$

die für die Magnetisierung des Kristalls notwendige Arbeit, wo H_p die Komponente des äußeren Magnetfeldes parallel dem Magnetisierungsvektor bedeutet.

Mit S_i $(i = 1, 2, 3)$ bezeichnen wir ferner die Kosinus der Winkel zwischen dem Magnetisierungsvektor und den Hauptachsen.

Da der Kristall anisotrop ist, so sind die Differenzen

$$\lambda_S - \lambda_{100}, \quad \left(\frac{\delta R}{R}\right)_S - \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{100}, \quad \sigma_S - \sigma_{100}$$

im allgemeinen von Null verschieden; dabei bedeutet der Index (100) bzw. S, daß die betreffende Größe bei der Magnetisierung parallel der (100)-Achse bzw. in der Richtung S beobachtet ist.

Nun spricht das Gesetz der ferromagnetischen Anisotropie regulärer Kristalle aus, daß alle diese Differenzen bei konstantem Absolutwert der Magnetisierung des Kristalls, aber bei verschiedenen Magnetisierungsrichtungen relativ zu den Kristallachsen dem Ausdruck

$$(S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2)$$

proportional sein müssen.

---

* N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **59**, 254, 1930.

Bezeichnet man also mit X eine der Größen λ, $\delta R/R$, σ und mit 2α einen diesen Größen entsprechenden Proportionalitätsfaktor, so hat man

$$X_S - X_{100} = 2\alpha (S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2). \tag{1}$$

Der Faktor α hängt dabei nur von dem Absolutwert, nicht aber von der Richtung der Magnetisierung ab [s. die Formel (4)].

Bei Anwendung auf einen Einkristall ergibt die Beziehung (1) quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Betrachten wir jetzt polykristallinisches, z. B. elektrolytisches Eisen. Wir nehmen dabei an, daß die Richtungen der Kristallachsen der einzelnen Elementarkristalle nach den Gesetzen des Zufalls verteilt sind. Es ist bekannt, daß nur durch besondere Bearbeitung, z. B. durch starke Walzung, diese Gleichwahrscheinlichkeit gestört wird. In diesem Falle kann die Abweichung von der Gleichwahrscheinlichkeit z. B. durch Röntgenanalyse festgestellt werden. Derartiges Material werden wir nicht in Betracht ziehen.

Für die weitere Betrachtung führen wir die Polarkoordinaten ϑ und φ ein. Dabei wird angenommen, daß die Polarachse parallel einer Hauptachse des Elementarkristalls gerichtet ist.

Magnetisiert man den Polykristall bis zur Sättigung, so werden die einzelnen Elementarkristalle parallel dem äußeren Felde magnetisiert sein. Da nach Annahme die Hauptachsen der Elementarkristalle gleichwahrscheinlich im Raume, also z. B. relativ zur Magnetisierungsrichtung des Polykristalls gerichtet sind, so wird auch umgekehrt die Magnetisierungsrichtung relativ zu den Hauptachsen sämtlicher Elementarkristalle gleichwahrscheinlich verteilt sein. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Magnetisierungsrichtung eines Elementarkristalls im Intervall $(\vartheta \to \vartheta + d\vartheta,\ \varphi \to \varphi + d\varphi)$ liegt, gleich $\dfrac{\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi}{4\pi}$.

Man erhält also für den Mittelwert der Größe X parallel der Feldrichtung

$$\overline{X} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} X \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot d\varphi. \tag{2}$$

Führt man jetzt bei Benutzung der Beziehungen

$$S_1 = \cos\vartheta, \quad S_2 = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad S_3 = \sin\vartheta\sin\varphi$$

die Polarkoordinaten in (1) ein, so erhält man

$$X_S = X_{100} + 2\alpha (\cos^2\vartheta \sin^2\vartheta + \sin^4\vartheta \sin^2\varphi \cos^2\varphi). \tag{1'}$$

Im Falle der Sättigung sind α und X_{100} konstant, und aus (2) und (1') folgt nach einfacher Integration:

$$\overline{X} = X_{100} + \tfrac{2}{5}\alpha. \tag{3}$$

Statt α kann man $X_{(111)}$, d. h. die Größe von X bei der Magnetisierung parallel der (111)-Achse einführen. Setzt man nämlich in (1) $S_1 = S_2 = S_3 = 1/\sqrt{3}$ ein, so erhält man

$$X_{111} = X_{100} + \tfrac{2}{3}\alpha \tag{4}$$

oder

$$2\alpha = 3\,(X_{111} - X_{100}),$$

so daß sich aus (3) und (4) schließlich

$$\overline{X} = \tfrac{1}{5}\,(2\,X_{100} + 3\,X_{111}) \tag{5}$$

ergibt, d. h. *ist X beim Einkristall für zwei kristallographisch verschiedene Richtungen, z. B. für [100] und [111] bekannt, so kann $\overline{X}$ für den Polykristall errechnet werden.*

§ 3. Vergleich mit der Beobachtung im Falle der Sättigungsmagnetisierung. Der Einfluß der Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand von Eiseneinkristallen wurde bekanntlich von Webster* gemessen. In der Tabelle 1 sind seine Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 1.

Eiseneinkristall		Weiches Eisen $\frac{\delta R}{R} \cdot 10^2$	
$\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{100} \cdot 10^2$	$\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{111} \cdot 10^2$	beob.	ber.
0,05	0,40	0,25	0,244

Der in Spalte 4 stehende Zahlenwert ist nach Formel (5), d. h.

$$\frac{\overline{\delta R}}{R} = \frac{1}{5} \cdot \left[2\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{100} + 3\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{111}\right]$$

errechnet worden.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend. Aus Fig. 1 erkennt man, daß der theoretisch berechnete Wert 0,244 (die mittlere eingezeichnete Gerade) sogar besser mit den Beobachtungen übereinstimmt als der von Webster auf Grund seiner Messungen angegebene Wert 0,25.

§ 4. Korrektion für den Fall beliebiger Magnetisierungsintensität. Bei der Ausführung der Integration in (2) mit Benutzung von (1) wurde an-

* W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 196, 1927.

genommen, daß α konstant ist, d. h. für jeden Elementarkristall unabhängig von der Richtung seiner Hauptachsen ist. Da nach dem Anisotropiegesetz $\alpha = \frac{3}{2}(X_{111} - X_{100})$ nur von dem Absolutwert der Magnetisierung abhängt, so ist die Annahme α = konstant gleichberechtigt mit der Annahme, daß alle Elementarkristalle bis zu ein und derselben Intensität magnetisiert sind, wie es tatsächlich im Falle der Sättigung zutrifft. Den Fall beliebiger Magnetisierungsintensität betrachten wir nun näher.

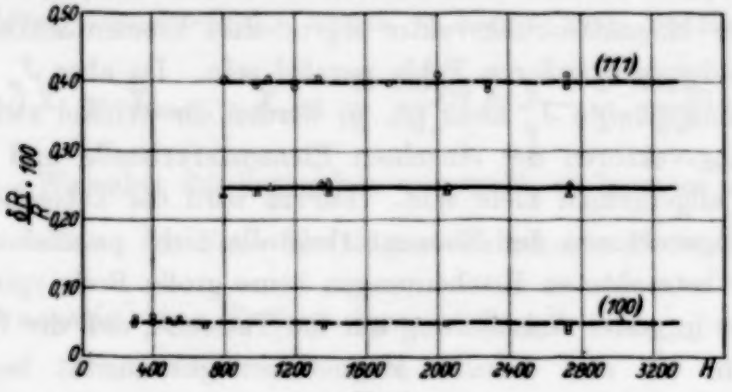


Fig. 1.

○ □ beob. am Einkristall.
△ beob. am Polykristall.
—— ber. „ „

Der ganze Magnetisierungsbereich des Kristalls $0 \leqslant J \leqslant J_{\text{Sätt.}}$ zerfällt in zwei fast gleiche Teilbereiche:

$$1. \quad 0 \leqslant J \leqslant J_g$$

und

$$2. \quad J_g \leqslant J \leqslant J_{\text{Sätt.}}$$

($J_g \cong \frac{1}{2} J_{\text{Sätt.}}$ ist der kritische Punkt der energetischen Anisotropie*). Wir müssen sie getrennt betrachten.

Der erste Bereich ist ein solcher, in welchem alle Magnetisierungskurven für verschiedene Richtungen der Magnetisierung miteinander zusammenfallen (der Bereich energetischer Isotropie des Kristalls). Dementsprechend haben bei der Magnetisierung des polykristallinischen Eisens bis J_g alle Elementarkristalle dieselbe Intensität. Wegen J = konstant für alle Richtungen, wird auch α = konstant, unsere Annahme ist also erfüllt, und die Formel (5) gilt in dem Bereich 1. streng. Es ist außerdem zu bemerken, daß hier der Magnetisierungsvektor in jedem Elementarkristall mit dem Feldvektor zusammenfällt.

* N. S. Akulov, Phys. ZS. (im Druck).

Im zweiten Bereich (dem Bereich energetischer Anisotropie) besitzt der Kristall schon die sogenannten Richtungen „leichter" und „schwerer" Magnetisierbarkeit. Bei der Magnetisierung des *Polykristalls* bis $\bar{J}$ werden die Elementarkristalle nicht bis zu ein und derselben Intensität magnetisiert sein, wie es z. B. die Weisssche Theorie annimmt, sondern die Elementarkristalle werden um so stärker magnetisiert, je kleiner der Winkel ist, den die nächstliegende Achse der leichten Magnetisierbarkeit mit dem Felde bildet. Außerdem ist in diesem Bereich die Normalkomponente $J_n \neq 0$, also wird der Magnetisierungsvektor irgendeines Elementarkristalls jetzt nicht notwendig dem äußeren Felde parallel sein. Da aber J_n relativ zu der Parallelkomponente J_p klein ist, so werden die Winkel zwischen den Magnetisierungsvektoren der einzelnen Elementarkristalle und der Feldrichtung im allgemeinen klein sein. Darum wird die Tatsache, daß die Magnetisierungsvektoren der Elementarkristalle nicht parallel dem Felde sind, für die betrachteten Erscheinungen keine große Rolle spielen. Wir brauchen also in erster Annäherung nur die Tatsache, daß die Elementarkristalle nicht ein und dieselbe Magnetisierungsintensität besitzen, zu berücksichtigen.

Die an dem polykristallinischen Eisen beobachteten Werte der Magnetisierungsintensität im Bereich $J_g \leqslant J \leqslant J_{\text{satt.}}$ sind also auf Grund des oben Gesagten nur ein Mittelwert $\bar{J}$ der Intensitäten J der einzelnen Elementarkristalle. Quantitativ kann dabei dieser Wert als Funktion von H sehr schwer berechnet werden wegen der Einflüsse, mit welchen die verschieden magnetisierten Elementarkristalle aufeinander wirken*. Man kann aber den Sinn der Abweichung von der Formel (5) abschätzen, welche in diesem Bereich nicht mehr streng gelten wird. Alle Elementarkristalle in dem betrachteten Material kann man in zwei Gruppen teilen:

$$1.\ J > \bar{J} \quad \text{und} \quad 2.\ J < \bar{J}.$$

In der ersten Gruppe befinden sich hauptsächlich die Kerne, deren Achsen der leichteren Magnetisierbarkeit (nämlich im Falle des Eisens [100] und im Falle des Nickels [111]) mit der Feldrichtung kleine Winkel bilden. Demgegenüber gehören zur zweiten Gruppe die Kerne, deren Achsen der schweren Magnetisierbarkeit parallel oder fast parallel dem Felde gerichtet sind. Um den Charakter der Abweichung der tatsächlich am Polykristall beobachteten Kurve für $\overline{X}$ von der nach (5) bei der Annahme $J = \bar{J}$ berechneten Kurve zu beurteilen, muß man im Falle des Eisens

* Man erhält also ein Streufeld, wie R. Gans (Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft **6**, 59, 1929) es eingeführt hat.

den Wert X_{100} nicht für $J = \bar{J}$ nehmen, sondern für $\bar{J} + \Delta' J$, wo $\Delta' J$ positiv und klein ist. Dagegen muß man für X_{111} einen Wert für $\bar{J} - \Delta'' J$ nehmen, wo $\Delta'' J$ ebenfalls klein und positiv ist. Setzt man die so erhaltenen Werte von X_{100} und X_{111} in (5) ein, so erhält man den Wert

$$\bar{X}_{\text{korr.}} = \tfrac{1}{5}\left[2\, X_{100}(\bar{J} + \Delta' J) + 3\, X_{111}(\bar{J} - \Delta'' J)\right], \tag{6}$$

welcher den Beobachtungen näher liegen muß als der einfach nach der Formel $X = \frac{1}{5}\left[2\, X_{100}(\bar{J}) + 3\, X_{111}(\bar{J})\right]$ berechnete. Wenn $\Delta' J$ und $\Delta'' J$ als Funktionen von J bekannt wären, so könnte man die Korrektion

$$\Delta \bar{X} = \bar{X}_{\text{korr.}} - \bar{X} = \frac{2}{5}\frac{dX_{100}}{dJ}\Delta' J - \frac{3}{5}\frac{dX_{111}}{dJ}\Delta'' J \tag{7}$$

berechnen. Was aber ihr Vorzeichen anbetrifft, so kann es ohne weiteres bestimmt werden. Im Falle der Magnetostriktion z. B. ist $\frac{dX_{100}}{dJ}$ positiv und $\frac{dX_{111}}{dJ}$ negativ. Aus (7) folgt dann, daß $\Delta \bar{X} = \bar{\lambda}_{\text{beob.}} - \bar{\lambda}_{\text{ber.}}$ positiv sein muß.

Im Falle der Widerstandsänderung ist $\frac{dX_{111}}{dJ}$ positiv und $\frac{dX_{100}}{dJ}$ sehr klein. Aus (7) folgt deshalb, daß die Korrektion

$$\Delta \bar{X} = \frac{\overline{\delta R}}{R}_{\text{beob.}} - \frac{\overline{\delta R}}{R}_{\text{ber.}}$$

jetzt negativ sein muß.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung im Falle $\bar{J} \neq J_{\text{Sätt.}}$. Für die relative Längenänderung des polykristallinischen Eisens haben wir gemäß (2):

$$\bar{\lambda} = \tfrac{2}{5}\lambda_{100} + \tfrac{3}{5}\lambda_{111}. \tag{8}$$

In Fig. 2 sind die Messungsergebnisse von Webster für λ_{100}, λ_{111} und $\bar{\lambda}$ und außerdem die nach Formel (8) berechnete Kurve für $\bar{\lambda}$ wiedergegeben. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung des Verlaufs der berechneten und gemessenen Kurven sehr befriedigend. Die merklichen Abweichungen liegen nur in dem Teilgebiet $J_g < \bar{J} < J_{\text{Sätt.}}$ und genügen der oben gegebenen Regel, d. h. die gemessene Kurve liegt etwas näher zur 100-Kurve als die berechnete. Man erhält damit auch den Villaripunkt J_V (für den $\frac{\overline{\delta l}}{l} = 0$ ist). Aus (8) ergibt sich nämlich als Bedingung für $\bar{\lambda} = \frac{\overline{\delta l}}{l} = 0$

$$2\,\lambda_{100} = -3\,\lambda_{111}.$$

Aus den Messungsergebnissen für λ_{100} und λ_{111} folgt, daß das ungefähr für

$$J_V = 1470 \text{ Gauß}$$

gilt. Die unmittelbaren Messungen am polykristallinischen Eisen ergeben $J_V = 1520$ Gauß, also ist die Abweichung von dem berechneten Werte kleiner als 4%.

Aus der hier gegebenen Berechnung ist ersichtlich, daß zwar die Magnetostriktion des elektrolytischen Eisens für die Magnetisierungsintensität J_V

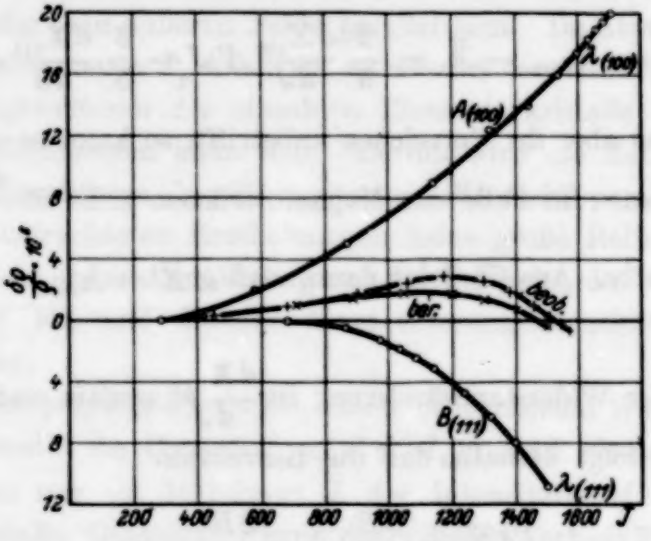


Fig. 2.

gleich Null ist. Das bedeutet jedoch nicht, daß auch die relativen Längenänderungen der Elementarkristalle selbst gleich Null sind. Im Gegenteil, sie sind verhältnismäßig groß, aber teils positiv, teils negativ, je nach der Lage der Kristallachsen relativ zur Feldrichtung. Nur dadurch verschwindet der am Polykristall beobachtete Effekt bei bestimmter Magnetisierungsintensität. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit bei der Erklärung der Ursachen der Hysteresisverluste in einigen Fällen, wo $\bar{\lambda} = 0$ ist.

§ 6. Galvanomagnetischer Effekt. In Fig. 3 sind die Messungsergebnisse für

$$\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{100}, \quad \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{111} \quad \text{und} \quad \overline{\frac{\delta R}{R}}$$

sowie auch die nach der Formel

$$\overline{\frac{\delta R}{R}} = \frac{1}{5}\left[2\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{100} + 3\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{111}\right]$$

berechnete Kurve aufgetragen. Wie man sieht, ergibt sich die Abweichung der berechneten Kurve von der gemessenen Kurve wirklich im Sinne der oben gegebenen Regel. Die gemessene Kurve liegt nämlich relativ zur berechneten, ebenso wie im Falle der Magnetostriktion, etwas näher zur [100]-Kurve $\left(\overline{\frac{\delta R}{R}}_{\text{beob.}} - \overline{\frac{\delta R}{R}}_{\text{ber.}} \text{ ist } < 0\right)$.

Für $\bar{J} = J_{\text{Satt.}}$ müssen die Kurven zusammenfallen, wie es aus dem § 3 ersichtlich ist.

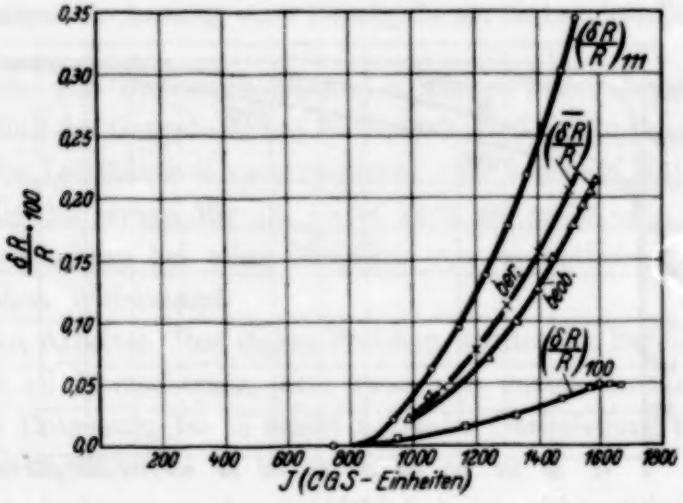


Fig. 3.

§ 7. Berechnung der Magnetisierungskurve. Es ist interessant, die Magnetisierungskurve des Polykristalls — wenn auch nur angenähert — zu berechnen. Wir benutzen dazu die Gleichung

$$\sigma = \sigma_{100} + 2K(S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2), \tag{9}$$

wo $\sigma = \int_0^J H_p dJ$ und $2K = 3(\sigma_{111} - \sigma_{100})$ ist [s. die Formeln (1) und (4)]. Differenziert man diese Gleichung nach J, so erhält man

$$H_S = H_{100} + 2a(S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2), \tag{10}$$

wo $2a = 2\frac{dK}{dJ} = 3[H_{111} - H_{100}]$ ist. Dabei ist der Index p, welcher anzeigen soll, daß H die Komponente des äußeren Feldes in Richtung des Magnetisierungsvektors (S) ist, fortgelassen.

Die Formel (10) zeigt, welche Feldstärke man nehmen muß, um einen Kristall in der Richtung S bis zur Intensität J zu magnetisieren. Dabei ist H_{100} das zur Magnetisierung J in der 100-Richtung nötige Feld.

Die Formel (10) ist von der Gestalt (1). Man erhält also für den Mittelwert des äußeren Feldes, welches auf verschiedene Elementarkristalle wirken muß, um sie alle bis J zu magnetisieren, den Wert

$$\bar{H} = \tfrac{1}{5}\,(2\,H_{100} + 3\,H_{111}). \tag{11}$$

Dieses $\bar{H}$ ist Funktion von J, d. h. $\bar{H} = \bar{H}\,(J)$. Dies wäre die Magnetisierungskurve für den Fall, daß J in allen Körnern denselben Wert hätte. Die in Wirklichkeit beobachtete Magnetisierungskurve ist dagegen $\bar{H} = \bar{H}\,(\bar{J})$, wo $\bar{J}$ den Mittelwert der Magnetisierungen in den verschiedenen

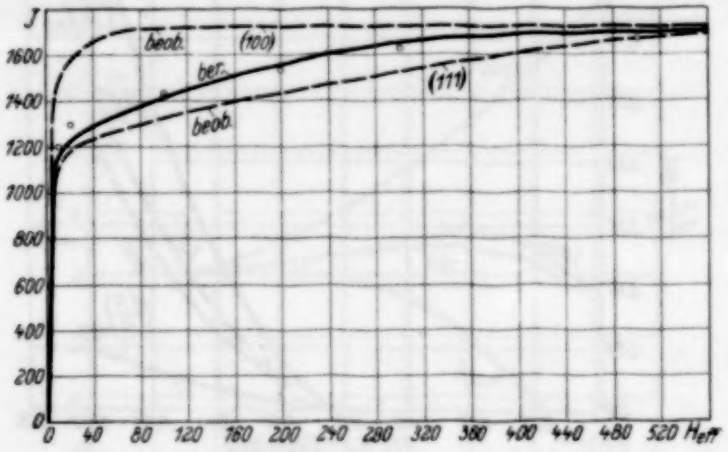


Fig. 4.

Körnern bedeutet. Damit wird zwischen der beobachteten Magnetisierungskurve und der nach (11) berechneten eine, wenn auch geringe Abweichung bestehen. In Fig. 4 sind die Magnetisierungskurven $H_{100}\,(J)$ und $H_{111}\,(J)$ bei Benutzung der Messungsergebnisse von Honda und Kaya konstruiert. Weiter ist dort die nach (11) berechnete Kurve (A) aufgetragen. Die Kreise bedeuten die Messungsergebnisse für die Magnetisierungsintensität des elektrolytischen Eisens als Funktion des äußeren Feldes*.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, 20. Oktober 1930.

---

* International critical tables. Vol. VI, S. 378, 15a. New York 1929.

Zur Frage der Gasbeladung von Metallen im Hochdruck.

Von **Hans Jellinek** in Wien.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1930.)

Es wird gezeigt, daß die untersuchten Metalle — Fe, Pd und Ag — bei entsprechender Vorbehandlung (Aktivierung) die Gase Wasserstoff und Stickstoff unter hohen Drucken aufnehmen. Festgestellt wurde diese Gasaufnahme durch die Änderungen des elektrischen Widerstandes der untersuchten Metalle, wobei einer Gasaufnahme ein Anstieg, einer Gasabgabe ein Sinken desselben entsprach.

Eine Reihe von Untersuchungen der letzten Jahre beschäftigen sich mit dem Einfluß des Gasgehalts auf die elektrische Leitfähigkeit der Metalle. So wie sich die Leitfähigkeit verunreinigten oder legierten Materials anders verhält als die des reinen Metalls, so ist auch die mehr oder weniger vorhandene Gasbeladung bei allen Metallen von wesentlichem Einfluß auf den elektrischen Widerstand.

Die ersten Arbeiten über dieses Problem wurden im Bereich des Hochvakuums bis zu Normaldruck, und zwar von einem Zustand möglichst weitgehender Entgasung bis zu einem normaler Gasbeladung des Versuchsmaterials, durchgeführt.

Derartige Änderungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Gasgehalt konnte Suhrmann* für Platin und M. A. Schirmann** bei Wolframdrähten feststellen. Eingehende Untersuchungen von H. Kleine*** an Platin und Eisen erbrachten den Nachweis, daß die Widerstandsänderungen an den Versuchskörpern vom Gasgehalt in Abhängigkeit waren.

Weiter fand Puodziukinas**** für das System Palladium—Wasserstoff nach vollständiger Entgasung eine Aufnahme von maximal 1400 Teilen Wasserstoff und eine Widerstandsänderung auf das 202fache. Klara Weil† untersuchte Platin in Wasserstoff und fand im Bereich zwischen 250 mm und Hochvakuum eine Widerstandsabnahme um 3,5%, bei anschließender Gasbeladung eine Zunahme um 1%.

Schließlich untersuchte J. Klarmann†† Palladium in Edelgasen, wobei einer Aufnahme von 327 Volumteilen Argon eine Widerstands-

---

* ZS. f. Phys. **19**, 1, 1923.
** Ann. d. Phys. **75**, 25, 631, 1924.
*** ZS. f. Phys. **33**, 391, 1925.
**** Ebenda **46**, 253, 1927.
† Ebenda **64**, 237, 1930.
†† Ebenda **65**, 358, 1930.

erhöhung um 25% folgte, bei Neon 456 Volumteile Gas eine Änderung des Widerstandes um 33% ergaben.

Bei allen angeführten Untersuchungen war das verwendete Material auf eine bestimmte Art vorbereitet (aktiviert und entgast), wie sie M. A. Schirmann* für Wolframdrähte angegeben hatte. Durch mehrmaliges Glühen und anschließendes Abkühlen des Metalls im Vakuum wird erzielt, daß das Material, welches Gas zuvor nicht sorbierte, nun solches in feststellbaren Mengen aufzunehmen fähig ist.

Übereinstimmende Angaben über das Verhalten aktivierter Metalle gegenüber verschiedenen Gasen finden sich bei den Untersuchungen der letztgenannten Autoren. So in der zitierten Arbeit von M. A. Schirmann**. Puodziukinas zeigte, daß aktiviertes und entgastes Palladium Stickstoff sorbierte und ebenso verwendeten die anderen zitierten Autoren bei ihren Untersuchungen derartig vorbehandelte Metalle.

Es lag nun nahe, diese Versuche über die Änderung der Leitfähigkeit mit dem Gasgehalt auch für höhere Drucke als eine Atmosphäre auszudehnen. Die ersten Untersuchungen stammen von Peczalsky***, der für das System Kohle—Wasserstoff in Druckbereichen zwischen Vakuum und 33 Atm. Überdruck bei variablen Temperaturen bis 1317° C bei allen Versuchsreihen mit Erhöhung des Gasdruckes eine Erhöhung des Widerstandes fand.

In einer Arbeit von Th. Skutta**** wird zu den Untersuchungen auf später noch zu besprechende Art vorbehandeltes Metall verwendet. Für die Systeme Eisen—(Stahl)—Wasserstoff, Eisen—Stickstoff und Nickel—Stickstoff findet genannter Autor Widerstandszunahmen bei steigendem Druck, für Nickel—Wasserstoff dagegen überraschenderweise Widerstandsabnahmen. Die vorliegende Arbeit wurde im Verfolg der Untersuchungen Th. Skuttas begonnen und wir werden uns mit deren Resultaten noch eingehender beschäftigen.

Die folgenden Untersuchungen sollen zeigen, daß jedes entsprechend vorbehandelte — aktivierte — Metall imstande ist, Gas zu sorbieren†. Infolge der technischen Schwierigkeiten, die im Verhältnis zu den komprimierten Gasmengen sehr kleinen Mengen des vom Metall sorbierten Gases direkt zu messen, wurde von einer quantitativen Bestimmung der

---

* Phys. ZS. **27**, 248, 1926.
** Für Luft.
*** Phys. Rev. **11**, 363, 1918.
**** ZS. f. Phys. **65**, 385, 1930.
† Diese Arbeit wurde von Dr. M. A. Schirmann angeregt und geleitet.

Menge des sorbierten Gases vorläufig abgesehen und lediglich die in den verschiedenen Druckbereichen auftretenden Widerstandsänderungen gemessen.

Zu den Messungen diente eine Wheatstonesche Brücke, deren Äste durch das zu untersuchende Metall und einen Eisendraht von annähernd gleichem Widerstand gebildet wurden. Letztgenannter Vergleichswiderstand, der beim Glühen des Versuchsmetalls selbst kalt blieb, war zur Vermeidung von Temperaturdifferenzen während der Messungen in unmittelbarer Nähe des Versuchsdrahtes mittels dicker metallischer Verbindungen angebracht und an seiner Oberfläche zum Schutze gegen atmosphärische Einflüsse mit Paraffin überzogen worden.

Der Versuchsdraht selbst war in einem Glasrezipienten druckdicht eingeschlossen. In ein Rohr aus Jenaer Glas von 20 cm Länge und 7 mm lichter Weite ragten zwei je $7^1/_2$ cm lange und 7 mm breite Kupferstäbe, an deren Enden verbindend der Versuchsdraht angeschweißt war. Die druckdichte Einkittung der Kupferstäbe in das Glasrohr erfolgte mit einem elastischen Siegellack-Teerpechkitt, wobei zur Vermeidung eines eventuellen Flüssigwerdens beim Glühen über den Kittstellen eine Wasserkühlung angebracht wurde (siehe Fig. 1). Der untere Kupferstab war durchgebohrt und mit einem Stopfen versehen, um die Verbindung mit dem Druckrezipienten herzustellen.

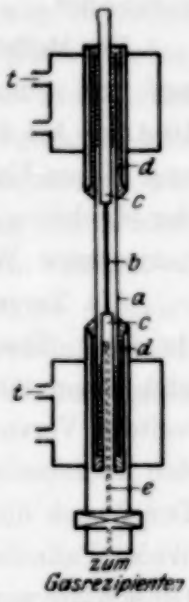


Fig. 1.

a Glasrohr.
b Versuchsdraht.
c Kupferstab.
d Kittstelle.
e Bohrung.
f Kühlung.
Maßstab 1 : 2.

Der Druckkessel war der gleiche, wie der von Th. Skutta* verwendete, nämlich ein durch einen Bodenflansch geschlossener Hochdruckzylinder, in dessen Innerm sich ein Reingasbehälter aus Glas befindet, der vom Druckgas, welches aus einer Stickstoffbombe entnommen wird, durch einen Quecksilberspiegel getrennt ist. Die Kommunikation des Reingases zwischen dem Behälter und dem Versuchsraum erfolgt durch den oben erwähnten Stopfen und eine Bohrung der Kupferzuleitung zum Versuchsdraht. Druckkessel und Versuchsraum waren so dimensioniert, daß dem Druck, der der Bombe entnommen wurde, der gleiche im Versuchsraum entsprach**. Zur Druckablesung war an der Bombe ein Hochdruckmanometer angebracht, welches den Druck auf eine halbe Atmosphäre ab-

* Th. Skutta, l. c.
** Siehe auch Th. Skutta, l. c.

zulesen gestattete. Als Versuchsgase wurden verwendet: elektrolytisch erzeugter, getrockneter Wasserstoff und auf die übliche Weise nachgereinigter Bombenstickstoff.

Den Glühstrom lieferte ein Wechselstromtransformator vom Übersetzungsverhältnis 110/3,5 Volt, wobei die Einstellung des Sekundärstromes, dessen Stärke* je nach dem im Versuchsrohr herrschenden Gasdruck zur Erzielung gleichmäßiger Glühtemperaturen reguliert werden mußte, durch einen primär vorgeschalteten Stufenwiderstand erfolgte. Als Primärstrom wurde Wechselstrom aus dem Stadtnetz von 50 Perioden verwendet.

Der Meßstrom wurde der großen Hausakkumulatorenanlage entnommen und mit einer Stärke von $7^1/_2$ Amp. bei Eisen und Palladium und von 10 Amp. bei Silber als optimal errechnet, denn bei dieser Meßstromstärke und einem Verhältnis der beiden Widerstände von annähernd Eins beträgt der objektive Meßfehler an der verwendeten Brücke weniger als $1\,^0/_{00}$ des gemessenen Widerstands.

Als Versuchsmaterial wurden vorerst Eisen und Palladium gewählt, da über diese beiden Metalle im Druckbereich zwischen Hochvakuum und einer Atmosphäre genügend Beobachtungsmaterial vorliegt. Für weitere Versuche wurde dann Silber bestimmt, ein Metall, welches nach den übereinstimmenden früheren Untersuchungen** keinerlei Gas sorbierte. Der Zweck dieser Untersuchungen war der, einerseits zu zeigen, in welcher Weise Palladium und Eisen unter höheren Gasdrucken und gleichzeitigem Glühen Wasserstoff aufnehmen, und andererseits, ob die genannten Metalle, wenn sie im Wasserstoff aktiviert worden waren, dann auch ein chemisch so inertes Gas, wie Stickstoff es ist, zu sorbieren imstande sind. Dieselben Versuche wurden auch mit Silber als Versuchsmaterial durchgeführt.

Vorversuche.

Für die Vorversuche, die eine allgemeine Orientierung über die Verhältnisse bei der Gasabsorption bei den hohen Gasdrucken und über die Größenordnung des aufgenommenen Gasvolumens und der Widerstandsänderung bezweckten, wurde ein Eisenstab vom Durchmesser 2 mm und einer Länge von 5 cm verwendet. Nachdem der Stab an die Kupferstäbe hart angelötet worden war, wurden sämtliche mit dem Reingas in Berührung kommende Apparaturteile sorgfältig gereinigt und dann in das Glasröhrchen eingekittet. Zur Reduktion eventuell vorhandener Oxydschichten

* Zwischen 38 und 310 Amp.

** A. Sieverts und andere.

und zur Rekristallisation wurde der Versuchsdraht in elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff mehrmals bis zur hellen Orangeglut erhitzt. Dieser Vorgang wurde jedesmal, auch bei den anderen verwendeten Metallen in gleicher Weise eingehalten.

Während des Wasserstoff-Einlasses zeigte der Widerstand des Eisendrahtes eine leichte Steigerung, was ohne Schwierigkeiten auf eine Oxydation des Drahtes durch den vielleicht nicht genügend getrockneten Wasserstoff zurückzuführen ist. Eine Reihe von Messungen legten den nun erreichten Wert fest und der Draht wurde dann durch 1 Stunde mit etwa 38 Amp. Glühstrom erhitzt. Die Oberfläche wird silbrig blank und die nun folgenden Messungen ergeben, wie zu erwarten, einen Rückgang des Widerstandes. Das Glühen wird so oft wiederholt, bis es keine Änderung des Widerstandes mehr hervorruft. Der Widerstand des auf diese Weise gereinigten und rekristallisierten Drahtes wird als Ausgangswert unseren Messungen zugrunde gelegt. Eine Kontrollmessung zeigt keine Änderung des Widerstandes durch bloßen Druckeinlaß, erst nach darauffolgendem Glühen — Glühdauer 15 Minuten in Abständen von je einer halben Minute — zeigt sich unmittelbar nach dem Glühen, wobei wegen der Wasserkühlung der Draht rasch Raumtemperatur annimmt, ein Widerstandsabfall und daran anschließend langsames Steigen, bis sich nach mehreren Stunden ein konstanter Wert einstellt. In dieser Weise wurde in Stufen von je 3 Atm. bis zu einem Überdruck von 35 Atm. gemessen und ein Gesamtanstieg des Widerstands um etwa 8,9% erzielt (s. Fig. 2). Der Anstieg erfolgte fast linear, er war im Bereich von 1 bis 6 Atm. etwa 0,42% pro Atmosphäre, im Bereich von 6 bis 35 Atm. 0,32% pro Atmosphäre. Die Punkte der nach dem jeweiligen Glühen erreichten tiefsten Widerstandswerte lagen ebenfalls nahezu in einer Geraden mit gleicher Steigerung, wie die der einzelnen höchsten Widerstandswerte.

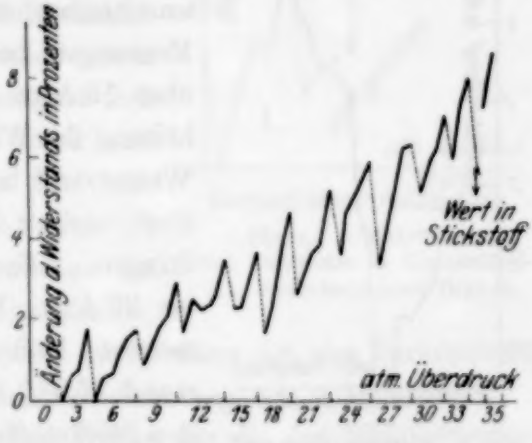


Fig. 2. Eisen in Wasserstoff.
..... unterbrochenes Glühen.

Ohne vorläufig diese erzielten Resultate zu diskutieren, wollen wir gleich über die Versuche mit einem mehr inerten Gas berichten. Es war, wie schon erwähnt, nach den Erfahrungen über Gasaufnahme durch aktiviertes Metall im Hochvakuum anzunehmen, daß ein analoger Vorgang

auch im Bereich höherer Drucke beobachtbar sein würde. Als solches inertes Gas wurde Stickstoff ausgewählt. Die Apparatur wurde nach gründlicher Reinigung vorerst mit Wasserstoff gefüllt und unter Atmosphärendruck der Versuchsdraht geglüht. Nach 15 Minuten Dauerglühen war der Widerstand beträchtlich gefallen (4,8%), was auf eine starke Abgabe des im Innern verdichteten Gases hindeutete. Bei darauffolgendem Glühen, mit zwischengeschalteten Kühlpausen zwecks Aktivierung, war wieder ein leichter Anstieg zu beobachten. Nach Erreichung eines konstanten Zustandes wurde mit auf übliche Weise gereinigtem Stickstoff durch $3^1/_2$ Stunden gespült und die Apparatur geschlossen.

Wie oben wurde nun wieder der Druck stufenweise um je 5 Atm. erhöht und der Widerstand kurze Zeit nach dem Glühen gemessen.

Im Bereich von 0 bis 10 Atm. Überdruck trat im Gegensatz zu den Ergebnissen im Wasserstoff eine starke Widerstandsverminderung ein, die sich damit erklären läßt, daß der Menge nach weniger Stickstoff vom Versuchskörper aufgenommen (sorbiert) wurde, als Wasserstoff herausdiffundierte. Bei einem Überdruck von 15 Atm. trat dann eine plötzliche, starke Erhöhung des Widerstandes auf, und zwar unmittelbar nach dem Glühen. Die weiteren Messungen bei den nun folgenden Druckstufen über 15 Atm. ergaben auch weiterhin eine Erhöhung des Widerstandes. Offenbar war der ganze Wasserstoff bereits aus dem Eisen herausdiffundiert und es konnte ungehindert Stickstoff eindringen. Die Gesamtsteigerung des Widerstandes bis 30 Atm. betrug, vom Ausgangswert an gerechnet, 10,8%, vom tiefsten erreichten Widerstand 13,3% (siehe Fig. 3). Die Glühdauer bei den Stickstoffversuchen betrug insgesamt 120 Minuten. Auch bei dieser Serie wurde bei der Druckerhöhung von 15 auf 20 Atm. ein Kontrollversuch eingeschaltet, um zu sehen, ob bloße Druckerhöhung ohne Glühen den Widerstand beeinflußt. Der Versuch verlief negativ. Nach Abschluß der Messungen blieb die Apparatur mehrere Tage unter Atmosphärendruck Stickstoff stehen. Dabei fiel der Widerstand um 3,4%.

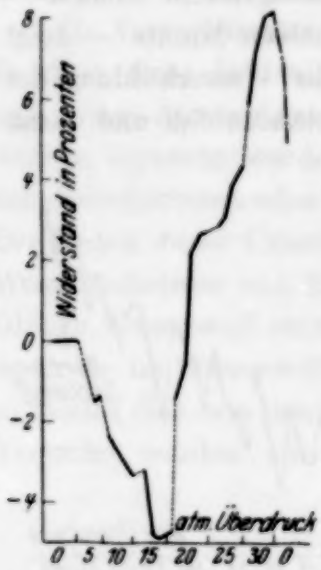


Fig. 3. Eisen in Stickstoff.

Die Ergebnisse der Vorversuche an Eisen ließen schon gewisse Rückschlüsse auf das Verhalten des Materials bei Gasbeladung zu. Bei genügender Vorbereitung (Auflockerung der Struktur durch oftmaliges kurzes

Glühen) scheint Eisen und, wie wir später sehen werden, auch Palladium und Silber Gas in verhältnismäßig großen Mengen aufzunehmen.

Hauptversuche.

A) Palladium—Wasserstoff. Um zusammen mit den Ergebnissen der Vorversuche beweisende Resultate über die Gasaufnahme durch Metalle bei hohen Gasdrucken (bis 35 Atm.) zu erlangen, wurde für die Hauptversuche ein gleich dimensionierter 2 mm dicker Draht aus chemisch reinem Palladium verwendet und vorerst eine Serie von Messungen in Wasserstoff vorgenommen. Nach dem Füllen der Apparatur mit Wasserstoff wurde, wie beim Eisen, zur Rekristallisation und Reduktion eventuell vorhandener Oxydschichten so lange geglüht, bis der Widerstand durch das bloße Glühen keine Veränderung mehr erfahren hatte. Die Fig. 4 gibt den Verlauf des Widerstandes während des fünfmaligen Glühens in Wasserstoff. Der Abfall unmittelbar nach dem Glühen tritt auch hier wieder typisch auf, doch folgt schon nach etwa 20 Minuten Dauer jedesmal ein kontinuierlicher Widerstandsanstieg, der nach etwa 2 bis 3 Stunden sein Maximum erreicht. Anscheinend entgast sich das Material während des Glühens stark und nimmt dann beim Abkühlen mehr Gas auf, als es abgegeben hat. Dies steht ganz im Einklang mit den Aktivierungsresultaten im Hochvakuum von M. A. Schirmann, Puodzinkinas u. a. Im ganzen wurde durch diese Art der Vorbereitung des Materials (Aktivierung) ein Widerstandsanstieg von 5,2% erzielt.

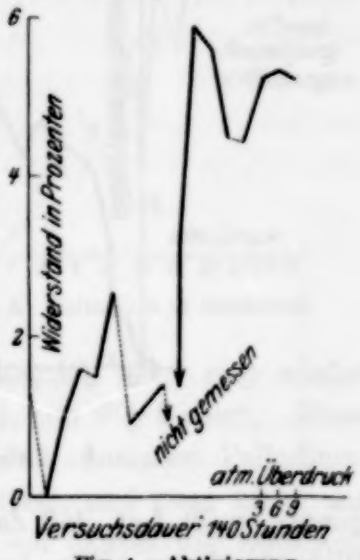


Fig. 4. Aktivierung von Palladium in Wasserstoff. .... unterbrochenes Glühen.

Nach Erreichung eines konstanten Wertes für die Leitfähigkeit wird, wie bei den Vorversuchen, zuerst der jeweilige Druck eingestellt und vor dem Glühen der Widerstandswert gemessen. Bei 3 Atm. Überdruck steigt der Widerstand noch um 0,8%, um jedoch bei einer weiteren Druckerhöhung auf 6 und 9 Atm. konstant zu bleiben. Das durch das vorhergehende Glühen stark aktivierte Metall konnte also nur noch eine kleine Menge Gas aufnehmen. Nachdem wieder ein Druck von 3 Atm. eingestellt wurde, wurde in der schon beschriebenen Weise* geglüht und jeweils nach dem

* Siehe S. 547.

Erkalten, d. i. 5 Minuten später die erste Messung vorgenommen. Die bei den verschiedenen steigenden Drucken derart aufgenommene Widerstandskurve zeigt im großen und ganzen dasselbe Bild, wie die Eisenkurve (siehe Fig. 5). Nach dem Glühen der bekannte Widerstandsabfall und anschließend langsames Steigen. So wurden die Messungen bis zu einem Druck von 20 Atm. durchgeführt; bei diesem Druck zeigte der Widerstand keine Änderung mehr und auch eine folgende Erhöhung auf 25 Atm. blieb ohne Einfluß auf diesen. Die Widerstandsänderung hat eine Grenze erreicht. F. Fischer*, der ein solches Verhalten bei seinen Messungen über die Aufnahme von Wasserstoff durch Palladium ebenfalls beobachten

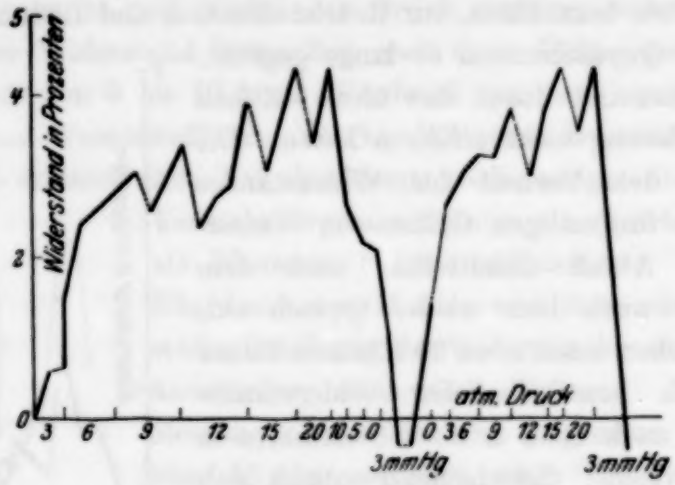


Fig. 5. Palladium in Wasserstoff.

konnte, stellt fest, daß das Metall wohl noch Gas aufnimmt, aber seinen Widerstand von einem bestimmten Gasgehalt an nicht mehr ändert.

Nachdem angenommen wurde, daß eine weitere Druckerhöhung auch keinen Einfluß mehr auf den Widerstand haben würde, wurde nunmehr in Intervallen von 5 zu 5 Atm. Druck abgelassen. Der Widerstand fiel, *ohne daß geglüht wurde*, um mehr als 2%. Schließlich wurde die Apparatur mit einer Ölpumpe auf etwa 3 mm Quecksilberdruck evakuiert und bei diesem Druck mehrmals geglüht. Dabei wurde eine Entgasung derart augenscheinlich beobachtet, daß sich während des Glühens das Vakuum um nicht ganz 1 mm verschlechterte. Der Widerstand fiel weiter um 2,4% und erreichte damit einen tieferen Stand, als es der Ausgangswert war. Nachdem nochmals geglüht wurde und ein weiteres Fallen nicht zu bemerken war, wurde die Apparatur für eine zweite Serie wieder mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff gefüllt. Der zweite Teil der Kurve 4,

* Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906.

Palladium—Wasserstoff, gibt ein Bild dieser Meßserie. Schon durch das bloße Einlassen des Wasserstoffs auf Atmosphärendruck steigt der Widerstand an. Die zweite Kurve zeigt im übrigen Teil das gleiche Aussehen wie die der ersten Serie. Bei einem Überdruck von 15 Atm. tritt wieder Sättigung ein, der erreichte Widerstand liegt ein Geringes höher als bei der ersten Serie.

B) Palladium—Stickstoff. Nunmehr wurde das Versuchsgas nach Evakuation gewechselt und an Stelle des Wasserstoffs Stickstoff in die Apparatur gefüllt. Die Messungen wurden gleich bei einem Unterdruck von 3 mm begonnen. Der Widerstand war beim Abpumpen und Glühen stark gefallen. Die Fig. 6, Palladium—Stickstoff, gibt den Verlauf der Messungen, die ganz analog denen im Wasserstoff verlaufen. Allerdings ist die Aufnahme von Stickstoff etwas geringer, die maximale Änderung des Widerstandes im Bereich von 3 mm bis 25 Atm. beträgt 3,8% im Stickstoff gegen 4,4% im Wasserstoff. Beim Ablassen des Druckes und Stehenlassen der Apparatur unter Normaldruck zeigt sich wieder der beobachtete Widerstandsabfall (etwa 0,5%), wie Fig. 6 zeigt. Diese Messungen sind entschieden beweisend dafür, daß zumindest Palladium, wenn es geeignet vorbehandelt (aktiviert) ist, Gase, und zwar nicht nur ein sehr aktives, wie Wasserstoff, sondern auch ein inertes wie Stickstoff in größeren Mengen aufnehmen kann und daß der elektrische Widerstand des Pd nach der Gasaufnahme ein höherer ist als in gasarmem Zustand.

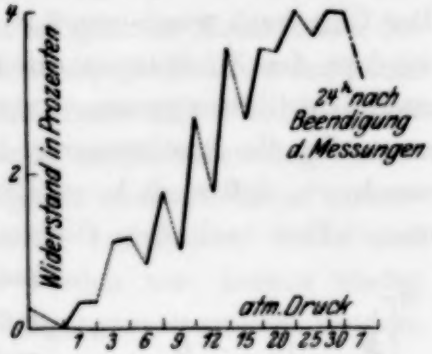


Fig. 6. Palladium in Stickstoff.

C) Silber—Wasserstoff. Um nun zumindest gewisse Rückschlüsse auf das Verhalten solcher Metalle ziehen zu können, von denen eine Gasaufnahme oder -abgabe in meßbaren Mengen überhaupt nicht bekannt ist, wurde für eine dritte Versuchsreihe ein chemisch reiner Silberdraht gewählt und dieser unter sonst gleichen Umständen, wie das Eisen und Palladium, in Wasserstoff und Stickstoff untersucht.

Nach gründlicher Reinigung der Apparatur und Einlassen von Wasserstoff wurde versucht, den Silberdraht durch Ausglühen in Wasserstoff vorerst zu rekristallisieren, doch zeigte sich, daß die den Transformatoren maximal zu entnehmende Glühstrommenge von 312 Amp. zum Glühen des Silberdrahtes nicht ausreichte. Der Draht erhitzt sich zwar sehr, wie man sieht, da er sich stark ausbiegt, kommt

jedoch noch nicht zum Glühen. In der Erwägung, daß die mit 312 Amp. erzielte Temperatur doch nur ganz wenig von der Glühtemperatur entfernt sein könne, wurde damit die Rekristallisation vorgenommen und nur etwas längere Glühperioden eingeschaltet. Fünfmaliges Glühen des Silbers in Wasserstoff bei Atmosphärendruck ergab folgenden Befund: nach dem ersten Glühen ein Sinken des Widerstandes um etwa 2%, nach jeder der drei folgenden Glühperioden ein leichtes Ansteigen, nach der vierten war der Wert des Widerstandes bereits um ein Geringes über den Anfangswert gestiegen, nach der fünften trat die Konstanz ein. Der so erreichte Wert wurde als Ausgangswert für die Messungen unter Druck angenommen. Der Überdruck wurde von 3 zu 3 Atm. gesteigert. Nachdem infolge Warmwerdens der Zuleitungen durch den hohen Glühstrom nicht unmittelbar nach dem Glühen gemessen werden konnte, ließen sich nach etwa 1 Stunde nur mehr die Anstiegswerte des Widerstandes messen. Es ist aber anzunehmen, daß auch beim Silber, analog wie beim Eisen und Palladium, unmittelbar nach dem Glühen tiefere Widerstandswerte vorhanden sind, nur konnten sie nicht festgestellt werden. Die gemessenen Widerstandserhöhungen waren sehr große. Von 1 bis 9 Atm. allein etwa 5,1%. Bei 9 Atm. Überdruck war der Widerstand schon so groß geworden, daß jetzt der Glühstrom von 312 Amp. schon ausreichte, um den Silberdraht zum Glühen zu bringen. In der Folge mußte der Glühstrom sogar noch wesentlich verringert werden (bis 273 Amp.). Die Versuche konnten bis zu einem Überdruck von 18 Atm. fortgesetzt werden und ergaben bei jeder Drucksteigerung eine ziemlich gleichmäßige Erhöhung des Widerstandes, die schließlich 10,8% des Ausgangswertes betrug (siehe Fig. 7). Bei einem Überdruck von 21 Atm. berührte der stark glühende Versuchsdraht die Glaswand, worauf eine Explosion ihn zerstörte und die Messungen unterbrach.

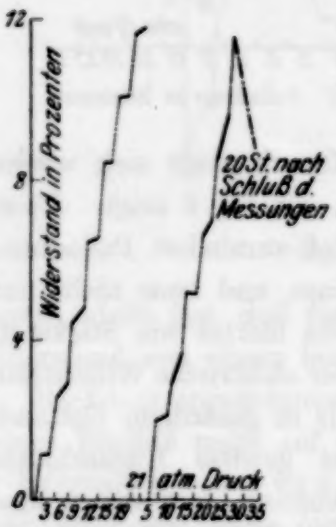


Fig. 7. Silber in Wasserstoff.

Nach Einsetzen eines neuen Silberdrahtes wurde dieser Teil der Messungen, allerdings in größeren Intervallen von 5 zu 5 Atm., wiederholt und zeigte ungefähr den gleichen Befund*. Die Änderungen betrugen im Bereich von 1 bis 35 Atm. 13,1%, im Bereich von 1 bis 18 Atm. etwa

* Siehe Fig. 7.

7%, waren also etwas geringer als bei der vorhergehenden Silber-Wasserstoffserie, was wohl darauf zurückzuführen sein dürfte, daß der Draht in dieser Serie aus Sicherheitsgründen niemals bis zur hellen Rotglut erhitzt wurde. Nach dem Ablassen des Druckes wurde die Apparatur 20 Stunden unter Normaldruck stehengelassen und in dieser Zeit wieder ein leichter Widerstandsabfall festgestellt. Nachdem nun auf ein Vakuum von 4 mm Hg abgepumpt wurde, fiel der Widerstand noch um ein Geringes. Glühen bei einem Unterdruck von 4 mm brachte den Widerstand weiter zum Sinken, so daß schließlich der Ausgangswert beinahe erreicht wurde. Diese Vorgänge zeigten ebenso wie beim Palladium, daß das unter Druck vom Versuchskörper aufgenommene Gas sich lediglich in Hohlräumen des Materials befindet und durch Abpumpen leicht wieder entfernt werden kann.

Den Abschluß der Messungen bildete eine Serie Silber in Stickstoff im Bereich von 1 bis 25 Atm. Auch hier wurde mit Druckanstieg Widerstandsanstieg festgestellt, wenn auch in geringerem Maße als beim Wasserstoff. Nachdem der Druck stufenweise wieder ausgelassen wurde und auf ein Vakuum von 4 mm Hg abgepumpt worden war, konnte wieder ein nur um Geringes höherer Wert als der Ausgangswert erreicht werden.

Diskussion der Versuchsresultate.

Hiermit wurden die zur eindeutigen Feststellung der Gasbeladung von Metallen bei hohen Gasdrucken vorgenommenen Versuche abgeschlossen. Sie waren gedacht als eine Fortsetzung der von den erwähnten Autoren bereits begonnenen Versuche im Hochvakuum und ergänzen sie in voller Übereinstimmung. Es wurde an Eisen, Palladium und Silber gezeigt, daß diese Metalle ihre elektrische Leitfähigkeit mit dem Gasgehalt bedeutend ändern. Um nun willkürlich den Gasgehalt der Versuchskörper ändern zu können, wurden sie nach einem von M. A. Schirmann zuerst angegebenen Verfahren vorbehandelt (aktiviert). Dieses Verfahren besteht darin, daß das Material vor Versuchsbeginn mehrmals unter geeigneten gaskinetischen Bedingungen in kurzen Abständen geglüht und abgekühlt wurde. Dadurch wurde eine Auflockerung der Materie erreicht, so daß bei allen untersuchten Materialien Gas unter Druck leicht aufgenommen und beim Aufhören des Druckes wieder abgegeben wurde. Beim Palladium wurde dieser Vorgang mehrmals wiederholt und es erwies sich das Material geradezu wie ein Schwamm. Wurde Druck gegeben, so nahm das aktive Material das Gas auf; nach ganz kurzer Zeit konnte auch bei kleineren Drucksteigerungen (bis zu 3 Atm.) schon eine wesentliche Steigerung des Widerstandes beobachtet werden. Beim Ablassen des Druckes und Ab-

pumpen des Gases wurde jedesmal wieder der Ausgangswert oder sogar ein etwas tiefer liegender erreicht, wenn dabei geglüht wurde. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei, daß nicht bloß Gase aufgenommen wurden, von denen es bekannt war, daß die untersuchten Metalle sie sorbierten, sondern daß diese vermöge der angewendeten Aktivierungsmethode gezwungen wurden, auch ein ziemlich inertes Gas wie Stickstoff aufzunehmen. Insbesondere am Silber zeigt sich die Wirksamkeit dieser Vorbereitung, da von einer Gasabsorption durch dieses Metall in der Literatur nichts bekannt ist. Die gemessenen Widerstandsänderungen an diesem Material zeigen jedoch eine quantitativ ziemlich bedeutende Aufnahme von Wasserstoff und Stickstoff bei nicht allzu hohen Temperaturen (etwa 500 bis 550° C). Allerdings wurde das sorbierte Gas hier in größerer Menge, als bei den anderen untersuchten Metallen, beim bloßen Stehenlassen mit der Zeit wieder abgegeben.

Bei Wahl einer günstigen Temperatur und wie die Untersuchungen gezeigt haben, z. B. in Wasserstoff, fördert diese Erscheinungen noch eine weitgehende Auflockerung des Materials. Es entstehen im Metallgefüge direkt makroskopische Kanäle, die eine leichte Einlagerung der Gasmolekel gestatten*. Es wurden kurz nach Beendigung der Untersuchungen Mikroskopaufnahmen der Struktur der verwendeten Metalle, und zwar Palladium und Silber gemacht, die diese Rekristallisation und insbesondere die Auflockerung durch die Aktivierung der Versuchskörper an der Oberfläche und im Querschnitt zeigen.

Wie aus den nebenstehenden Aufnahmen ersichtlich, sind die, an der Oberfläche sogar mit freiem Auge sichtbaren, Strukturänderungen nicht bloß auf die Rekristallisation zurückzuführen, sondern insbesondere auf die Aktivierung, besonders unter dem Einfluß bestimmter Gasdrucke. Der Widerstand eines derart aufgelockerten und in seinen Lücken mit Gas beladenen Metalls verhält sich nun ähnlich, wie der eines verunreinigten, im weiteren Sinne wie der eines legierten Metalls, womit auch die Grundlagen für eine theoretische Behandlung dieser Erscheinung gegeben sind.

Bemerkungen zur Arbeit von Th. Skutta.**

Th. Skutta hat in seiner Arbeit über „Die elektrische Leitfähigkeit von Stahl und Nickel bei hohen Gasdrucken" im wesentlichen qualitativ

---

* Über diese Tatsachen hat M. A. Schirmann bereits in ihrem Vortrag auf dem Prager Naturforschertag liebenswürdigerweise vorberichtet.

** Th. Skutta, ZS. f. Phys. **65**, 385, 1930.

die gleichen Ergebnisse erzielt, wie in der vorliegenden Arbeit. Allerdings waren die quantitativen Messungen durch die Konstruktion der erstmalig

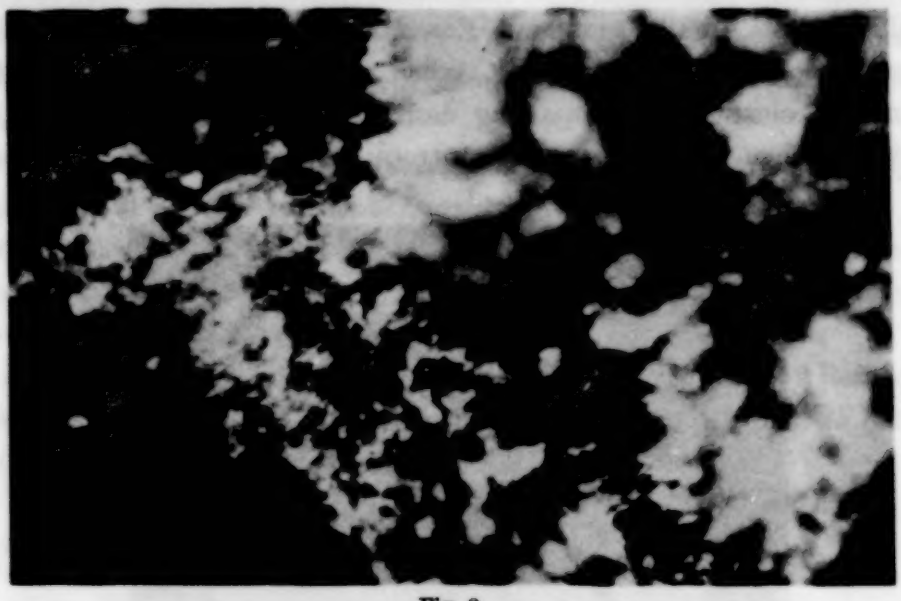


Fig. 8.
1. Oberfläche Palladium.

Fig. 9.
2. Querschnitt Palladium.

gebauten Apparatur etwas ungenauer, was darauf zurückzuführen ist, daß genannter Autor als Versuchskörper groß dimensionierte Rohre verwendete, die er von innen her mit Druck belastete, so daß außer der Gas-

beladung durch Diffusion ins Innere auch solche nach außen eintrat. Daraus erklärt sich die von ihm gefundene Erscheinung eines Maximums des Widerstandes einige Zeit (etwa 1 Stunde) nach dem Glühen und dann der allmähliche Abfall desselben. Ebenfalls wegen der zu großen Dimensionierung konnte die in unserer Arbeit unmittelbar nach dem Glühen (5 Minuten) eintretende Entgasung deshalb nicht gemessen werden, weil bei dem hohen verwendeten Glühstrom die elektrischen Zuleitungen

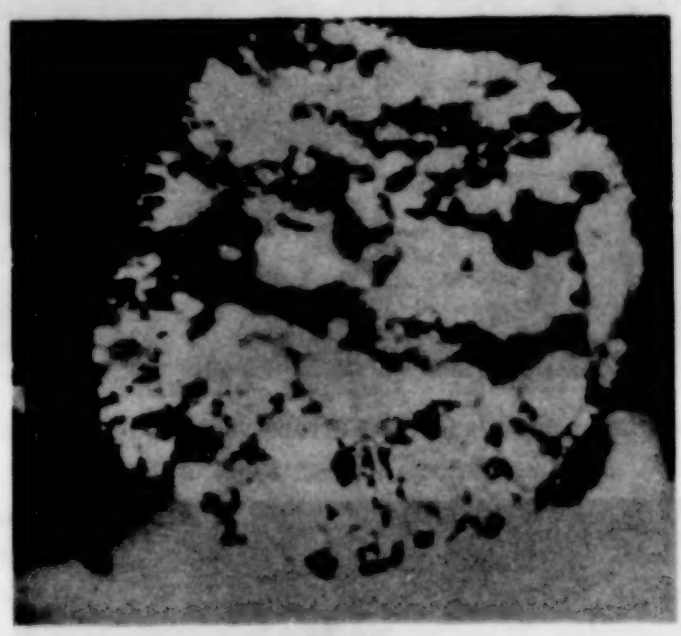


Fig. 10.
3. Querschnitt Silber.

warm wurden und erst etwa 1 Stunde später gemessen werden konnte, also zu einer Zeit, zu welcher das Maximum der Gasbeladung erreicht, vielleicht sogar schon überschritten war.

Ein vollständig abweichendes Verhalten zeigt bei den Untersuchungen Th. Skuttas das Nickel, welches seinen Widerstand trotz Glühens in Wasserstoff und unter hohen Gasdrucken (bis 32 Atm.) verringert, während es unter Stickstoffdrucken Gas aufnimmt. Es wird Sache einer genaueren Untersuchung sein müssen, das Verhalten von Nickel in Wasserstoff noch genau zu studieren.

Zusammenfassung.

1. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom Gasgehalt im Hochdruck wurden aktivierte, d. h. in geeigneter Weise unter günstigen Gasdrucken vorbereitete Metalle verwendet.

2. Alle so aktivierten Metalle zeigten mit steigenden Gasdrucken Aufnahme der Gase Wasserstoff und Stickstoff, mit abnehmenden Gasdrucken eine Abgabe derselben, was durch die Änderungen ihres elektrischen Widerstandes gemessen wurde. Der Vorgang ist ein reversibler, insofern, als bedeutende Mengen des aufgenommenen Gases wieder abgegeben werden können.

3. Der elektrische Widerstand von Eisen in Wasserstoff zeigte im Bereich von 0 bis 35 Atm. eine Zunahme von 8,9%; darauf zeigte dieses Eisen im Stickstoff eine Widerstandsabnahme von 4,5% im Bereich von 0 bis 15 Atm. und einen Widerstandsanstieg um 13,3% im Bereich von 15 bis 30 Atm.

Bei Palladium nahm der Widerstand in Wasserstoff im Bereich von 0 bis 20 Atm. um 4,4%, in Stickstoff im Bereich von 0 bis 25 Atm. um 3,8% zu.

Der elektrische Widerstand von Silber nahm im Bereich von 0 bis 35 Atm. Überdruck in Wasserstoff um 13,1% zu.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

Über die Fortpflanzung von Lichtwellen in der Heisenberg-Paulischen Formulierung der Quantenelektrodynamik.

Von **Seishi Kikuchi** in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1930.)

Es wird explizite gezeigt, daß ein Lichtsignal sich in der Heisenberg-Paulischen Formulierung der Quantenelektrodynamik niemals mit einer Geschwindigkeit fortpflanzt, welche größer als c ist. Der Begriff der Länge des Wellenzuges oder der Kohärenzlänge wird quantenelektrodynamisch beschrieben und der Zusammenhang mit der Lebensdauer des Atoms abgeleitet.

§ 1. Daß ein Lichtsignal niemals mit einer Geschwindigkeit größer als c ausgesandt wird, ist schon in der Heisenberg-Paulischen* Formulierung der Elektrodynamik implizite enthalten. Diese Tatsache soll hier explizite abgeleitet werden, indem man das folgende Problem löst: Zur Zeit $t = 0$ befindet sich ein angeregtes Atom an irgendeiner Stelle P des Hohlraumes, in dem kein Lichtquant vorhanden sein soll. Nun betrachtet man eine andere Stelle P' des Hohlraumes und fragt: Wie verändert sich der Erwartungswert der Energiedichte des Wellenfeldes an dieser Stelle mit der Zeit. Wenn der fragliche Wert bis zur Zeit $t = R_0/c$ Null bleibt, und von da ab einen von Null verschiedenen Wert annimmt, dann ist damit bewiesen, daß das Lichtsignal sich niemals mit einer Geschwindigkeit fortpflanzt, welche größer als c ist. R_0 ist dabei der Abstand PP'.

Nun wird der Erwartungswert der Energiedichte des Wellenfeldes in P' nach der Quantenmechanik gegeben durch

$$A = \sum \bar{\varphi}(q_i \varrho M_{r\lambda} Q_{r3} t)\, H\, \varphi(q_i \varrho M_{r\lambda} Q_{r3} t)^{**}. \tag{1}$$

H ist der Operator, der der Energiedichte des Hohlraumes in P entspricht und durch $\frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)$ gegeben ist. $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ sollen dabei als q-Zahlen aufgefaßt werden. $\varphi(q_i \varrho M_{r\lambda} Q_{r3} t)$ bezeichnet die von Heisenberg und Pauli eingeführte Wellenfunktion, wobei q die Koordinaten des Elektrons bedeuten; ϱ ist die Spinvariable, $M_{r\lambda}$ sind die Besetzungszahlen der Schwingung des Hohlraumes, und schließlich Q_{r3} die Variabeln, die den Zustand des longitudinalen Teiles des Hohlraumes bezeichnen. Die

* W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; **59**, 168, 1930.

** Im folgenden sind die Bezeichnungen ganz dieselben wie in den Arbeiten von Heisenberg und Pauli.

Summation soll über alle möglichen Eigenwerte der Variabeln erstreckt werden. Wenn die Eigenwerte kontinuierlich sind, wird die Summe durch ein Integral ersetzt. Nach Oppenheimer* kann man φ in der Form

$$\varphi(q_i \varrho M_{r\lambda} Q_{r3} t) = e^{-\frac{2\pi i}{h}\sum_r e v_0^r Q_{r3}} \Phi(q_i \varrho M_{r\lambda} t) \tag{2}$$

schreiben. Dabei ist

$$v_0^r = \frac{2c}{\pi}\sqrt{\frac{1}{\nu_r^3 L^3}} \sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r1} x \sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r2} y \sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r3} z, \tag{3}$$

und Φ erfüllt die folgende Gleichung.

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + H_0 + \sum M_{r\lambda} h \nu_r\right)\Phi(q_i \varrho M_{r\lambda} t)$$

$$= -ie\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\sum_{r\lambda k\sigma} v_k^{r\lambda}(q_i)\,\alpha_{\varrho\sigma}^k[(M_{r\lambda}+1)^{1/2}\Phi(q_i \sigma M_{r\lambda}+1) - M_{r\lambda}^{1/2}\Phi(q_i \sigma M_{r\lambda}-1)]$$
$$- [\sum \pi \nu_r e^2 (v_0^r(q_i))^2]\Phi(q_i \varrho M_{r\lambda}). \tag{4}$$

Dabei ist

$$H_0 = \sum_{k\sigma}\left[\left(\frac{hc}{2\pi i}\alpha_{\varrho\sigma}^k \frac{\partial}{\partial q_k} + e\Phi_k^0\right) + (mc^2\alpha_{\varrho\sigma}^4 + e\Phi_0^0)\right]. \tag{5}$$

Dies ist die Hamiltonsche Funktion für ein Elektron im Feld Φ_0 ohne Wechselwirkung mit dem Hohlraum. $v_k^{r\lambda}$ ist gegeben durch

$$v_1^{r\lambda} = c\sqrt{\frac{2}{\nu_r}}\sqrt{\frac{8}{L^3}} f_1^\lambda \cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_1 x_1 \sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_2 x_2 \sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_3 x_3. \tag{6}$$

Die zwei anderen Gleichungen für $v_2^{r\lambda}$, $v_3^{r\lambda}$ gehen aus dieser durch zyklische Vertauschung der Indizes hervor. Dabei ist $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$ und f_k^λ die Matrix:

k \ λ	1	2	3
1	$\frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}}$	$\frac{\varepsilon_2\varepsilon_3}{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}}$	ε_1
2	$\frac{-\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}}$	$\frac{\varepsilon_1\varepsilon_3}{\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}}$	ε_2
3	0	$-\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon^2}$	ε_3

(7)

Das letzte Glied von (4) gibt die Selbstenergie des Elektrons an und wird bekanntlich unendlich. Dieser Umstand ist eine der Hauptschwierigkeiten der Theorie. Bei der Anwendung, wie sie hier gemacht wird, spielt jedoch dieses Glied offenbar keine Rolle und man kann es einfach weglassen.

* J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461. 1930.

Bei der Ausrechnung der Summe A soll man nun für Φ die Lösung von (4) mit der geeigneten Anfangsbedingung einsetzen.

Die Anfangsbedingung lautet: Φ verschwindet, wenn nicht alle $M_{r\lambda}$ Null sind; wenn die $M_{r\lambda}$ Null sind, gilt

$$[\Phi(q_i\,\varrho\,0\,t)]_{t=0} = u_\varrho^{s_1}(q_i).$$

$u_\varrho^{s_1}(q_i)$ ist dabei die Eigenfunktion des Atoms mit dem Eigenwert E_{s_1}. Es gilt nämlich

$$(H_0 - E_{s_1})\,u_\varrho^{s'}(q_i) = 0. \tag{8}$$

Um die Lösung Φ für eine beliebige Zeit zu finden, entwickelt man Φ nach den Eigenfunktionen der Differentialgleichung

$$(H_0 - E)\,u_\varrho(q_i) = 0.$$

Man setzt also

$$\Phi(q_i\,\varrho\,M_{r\lambda}\,t) = \sum_l A_{s_l}(M_{r\lambda}\,t)\,u_\varrho^{s_l}(q_i). \tag{9}$$

Man setzt weiter

$$A_{s_l}(M_{r\lambda}\,t) = a_{s_l}(M_{r\lambda}\,t)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(\Sigma M_{r\lambda} h\nu_r + E_{s_l}\right)}$$

und setzt dies in die Gleichung (4) ein. So bekommt man

$$\sum_l \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a_{s_l}(M_{r\lambda}\,t)}{\partial t}\cdot e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(\Sigma M_{r\lambda} h\nu_r + E_{s_l}\right)} u_\varrho^{s_l}(q_i)$$
$$= -ie\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\sum_{r\lambda k\sigma} v_k^{r\lambda}(q_i)\,\alpha_{\varrho\sigma}^k\Big[(M_{r\lambda}+1)^{1/2}\sum_l A_{s_l}(M_{r\lambda}+1)\,u_\sigma^{s_l}(q_i)$$
$$- M_{r\lambda}^{1/2}\sum_l A_{s_l}(M_{r\lambda}-1)\,u_\sigma^{s_l}(q_i)\Big]. \tag{10}$$

Man entwickelt $\sum_{k\sigma} v_k^{r\lambda}\alpha_{\varrho\sigma}^k u_\sigma^{s_l}(q_i)$ nach $u_\varrho^{s_l}(q_i)$:

$$\sum v_k^{r\lambda}\alpha_{\varrho\sigma}^k u_\sigma^{s_l}(q_i) = \sum_{l'} C_{s_l s_{l'}}^{r\lambda} u_\varrho^{s_{l'}}(q_i), \tag{11}$$

$$C_{s_l s_{l'}}^{r\lambda} = \int \sum_{k\sigma} u_\varrho^{s_{l'}}\alpha_{\varrho\sigma}^k\,\bar{u}_\sigma^{s_l}\,v_k^{r\lambda}\,dv. \tag{12}$$

Man setzt (11) in (10) ein, und setzt die Koeffizienten jedes Gliedes $u_\varrho^s(q_i)$ auf beiden Seiten gleich. So bekommt man eine Serie von Gleichungen für die $a_s(M_{r\lambda})$:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a_{s_l}(M_{r\lambda})}{\partial t} = -ie\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\sum_{r\lambda l'} C_{s_{l'}s_l}^{r\lambda}\Big[(M_{r\lambda}+1)^{1/2}\,a_{s_{l'}}(M_{r\lambda}+1)$$
$$\cdot e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(E_{s_{l'}} + h\nu_r - E_{s_l}\right)} - M_{r\lambda}^{1/2}\,a_{s_{l'}}(M_{r\lambda}-1)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(E_{s_{l'}} - h\nu_r - E_{s_l}\right)}\Big]. \tag{13}$$

Die Anfangsbedingung für die a_{s_l} lautet in diesem Falle

$$[a_{s_l}(M_{r\lambda}\,t)]_{t=0} = 0,$$

ausgenommen $a_{s_1}(0)$, welches gleich Eins ist. Dann bekommt man aus (13) in erster Näherung

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}a_{s_1}(0) &= -ie\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\sum_{r\lambda l'} C^{r\lambda}_{s_{l'}s_1}a_{s_{l'}}(1_{r\lambda})\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_{l'}}+h\nu_r-E_{s_l})}, \\ \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}a_{s_l}(1_{r\lambda}) &= ie\sqrt{\frac{h}{4\pi}}C^{r\lambda}_{s_1s_l}a_{s_1}(0)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_1}-h\nu_r-E_{s_l})}. \end{aligned}\right\} \quad (13')$$

Die Lösung von (13) ist zuerst von Dirac* angegeben worden. Seine Lösung gilt aber nur für den Fall, daß die verstrichene Zeit sehr kurz ist, so daß $a_{s_1}(0,t)$ noch nicht merklich von Eins verschieden ist. Vor kurzem ist die noch allgemeinere Lösung, die fast für den ganzen Emissionsprozeß gültig ist, von Weisskopf und Wigner** angegeben worden, indem sie für $a_{s_1}(0,\mathrm{t})$ von vornherein $e^{-2\pi\Gamma t}$ gesetzt haben. Aus (13′) folgt dann

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}a_{s_l}(1_{r\lambda}) = ie\sqrt{\frac{h}{4\pi}}C^{r\nu}_{s_1s_l}\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_1}-h\nu_r-E_{s_l})t-2\pi\Gamma t}$$

und infolgedessen

$$a_{s_l}(1_{r\lambda}) = ie\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\frac{1}{h}C^{r\lambda}_{s_1s_l}\frac{e^{-2\pi i(\nu_{s_1s_l}-\nu_r-i\Gamma)t}-1}{\nu_{s_1s_l}-\nu_r-i\Gamma}. \quad (14)$$

Man kann Γ so bestimmen, daß (14) mit $a_{s_1}(0,\mathrm{t}) = e^{-2\pi\Gamma t}$ die erste Gleichung (13′) erfüllt***.

Die $a_{s_l}(M_{r\lambda})$, bei denen mehr als ein Lichtquant vorhanden ist, sind von kleinerer Größenordnung als diejenigen, die in (14) gegeben sind, und sie werden in der folgenden Rechnung vernachlässigt. Schließlich ist also $\varphi(q_i\,\varrho\,M_{r\lambda}\,Q_{r\mathfrak{z}}\,t)$ durch

$$e^{-\frac{2\pi i}{h}\sum_r e v_0^r Q_{r\mathfrak{z}}}\sum_{s_l} A_{s_l}(M_{r\lambda})\,u_\varrho^{s_l}(q_i) \quad (15)$$

gegeben, wobei

$$A_{s_l}(M_{r\lambda}) = a_{s_l}(M_{r\lambda})\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_l}+\sum M_{r\lambda}h\nu_r)t}$$

ist und $a_{s_l}(M_{r\lambda})$ seinerseits durch (14) gegeben ist.

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927.

** V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930.

*** Γ ist dabei von kleinerer Größenordnung als $\nu_{s_1s_l}$ und infolgedessen sind nur diejenigen $a_{s_l}(1_{r\lambda})$ beträchtlich groß, bei denen ν_r nicht merklich von $\nu_{s_1s_l}$ verschieden ist.

§ 2. Bevor wir auf die Ausrechnung der Summe A eingehen, müssen wir den Operator H näher betrachten.

$$H = \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)$$
$$= \frac{1}{16\pi}\sum_{ik}\left(\frac{d\Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}\right)^2 + 2\pi c^2 \sum_k \Pi_k^2.$$

Man entwickelt Φ_i und Π_i nach $v_i^{r\lambda}$:

$$\Phi_i = \sum_{r\lambda} Q^{r\lambda} v_i^{r\lambda}, \quad \Pi_i = \sum_{r\lambda} \frac{\nu_r}{2c^2} P^{r\lambda} v_i^{r\lambda}.$$

Dabei sollen die $v_i^{r\lambda}$ als c-Zahlen und die $Q^{r\lambda}$, $P^{r\lambda}$ als Operatoren aufgefaßt werden.

$$\left.\begin{aligned} Q^{r\lambda} &= \frac{1}{i}\sqrt{\frac{h}{4\pi}}\,(M_{r\lambda}^{1/2}\Delta^{-1} - \Delta^{+1}M_{r\lambda}^{1/2}) \\ P^{r\lambda} &= \sqrt{\frac{h}{4\pi}}\,(M_{r\lambda}^{1/2}\Delta^{-1} + \Delta^{+1}M_{r\lambda}^{1/2}) \end{aligned}\right\} \text{ für } \lambda = 1, 2, \qquad (16)$$

wobei $\Delta_{r\lambda}^{\pm 1}$ der Operator ist, der auf die Funktion von $M_{r\lambda}$ angewendet wird und $M_{r\lambda}$ um eines vermehrt bzw. verringert. Für $\lambda = 3$ gilt

$$Q_{r3} = Q_{r3}\times, \quad P_{r3} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial Q_{r3}}. \qquad (16')$$

Nun wird

$$H = \Big[\frac{1}{16\pi}\sum_{r'\lambda'r''\lambda''} Q^{r'\lambda'}Q^{r''\lambda''}\sum_{ik}\left(\frac{\partial v_i^{r'\lambda'}}{\partial x_k} - \frac{\partial v_k^{r'\lambda'}}{\partial x_i}\right)\left(\frac{\partial v_i^{r''\lambda''}}{\partial x_k} - \frac{\partial v_k^{r''\lambda''}}{\partial x_i}\right)$$
$$+ \sum_{r'\lambda'r''\lambda''}\frac{\pi\,\nu_{r'}\,\nu_{r''}}{2c^2}P^{r'\lambda'}P^{r''\lambda''}\sum_k v_k^{r'\lambda'}v_k^{r''\lambda''}\Big] = H_1 + H_2 + H_3 + H_4, \qquad (17)$$

dabei ist

$$\left.\begin{aligned} H_1 &= \sum_{r'r''\lambda'\lambda''} B_{r''\lambda''}^{r'\lambda'}\,\nu_{r'}\,\nu_{r''}P^{r'\lambda'}P^{r''\lambda''}, \\ H_2 &= \sum A_{r''\lambda''}^{r'\lambda'}Q^{r'\lambda'}Q^{r''\lambda''}, \\ H_3 &= \sum B_{r''3}^{r'\lambda'}\nu_{r'}\nu_{r''}P^{r'\lambda'}P^{r''3}, \\ H_4 &= \sum B_{r''3}^{r'3}\nu_{r'}\nu_{r''}P^{r'3}P^{r''3}, \\ A_{r''\lambda''}^{r'\lambda'} &= \sum_{ik}\frac{1}{16\pi}\left(\frac{\partial v_i^{r'\lambda'}}{\partial x_k} - \frac{\partial v_k^{r'\lambda'}}{\partial x_i}\right)\left(\frac{\partial v_i^{r''\lambda''}}{\partial x_k} - \frac{\partial v_k^{r''\lambda''}}{\partial x_i}\right), \\ B_{r''\lambda''}^{r'\lambda'} &= \frac{\pi}{2c^2}\sum_k v_k^{r'\lambda'}v_k^{r''\lambda''}. \end{aligned}\right\} \qquad (17')^*$$

Q_{r3} kommt in dem Operator H nicht vor.

* Im folgenden nimmt λ nur die Werte 1 und 2 an.

§ 3. Wir teilen A in die vier Teile A_1, A_2, A_3, A_4, die je von H_1, H_2, H_3, H_4 herrühren. Es wird sich später herausstellen, daß A_1 dem elektrischen Teil der Energiedichte der Strahlung, A_2 dem magnetischen Teil derselben korrespondenzmäßig entspricht, und weiter, daß A_4 vom Coulombschen Felde des Elektrons herrührt, und A_3 die Interferenzenergie zwischen den elektrischen Vektoren bedeutet, die einerseits von der Strahlung, andererseits vom Dipolmoment des Atoms herrühren.

Wir betrachten beispielsweise A_1 ausführlich.

Es ist

$$H_1 \varphi = e^{-\frac{2\pi i}{h} e \sum_r v_0^r Q_{r3}} \sum u_\varrho^{s_l}(q_i)\, H_1 A_{s_l}(M_{r\lambda})$$

und

$$\begin{aligned} H_1 A_{s_l}(M_{r\lambda}) = \sum_{r'\lambda' r''\lambda''}{}' \Big[& \frac{h}{4\pi} M_{r'\lambda'}^{1/2} M_{r''\lambda''}^{1/2} (\boldsymbol{v}_{r'} \boldsymbol{v}_{r''} B_{r'\lambda''}^{r'\lambda'}) A_{s_l}(M_{r'\lambda'} - 1, M_{r''\lambda''} - 1) \\ & + \frac{h}{4\pi} (M_{r'\lambda'} + 1)^{1/2} M_{r''\lambda''}^{1/2} (\boldsymbol{v}_{r'} \boldsymbol{v}_{r''} B_{r'\lambda''}^{r'\lambda'}) A_{s_l}(M_{r'\lambda'} + 1, M_{r''\lambda''} - 1) \\ & + \frac{h}{4\pi} (M_{r'\lambda'})^{1/2} (M_{r''\lambda''} + 1)^{1/2} \boldsymbol{v}_{r'} \boldsymbol{v}_{r''} B_{r'\lambda''}^{r'\lambda'} A_{s_l}(M_{r'\lambda'} - 1, M_{r''\lambda''} + 1) \\ & + \frac{h}{4\pi} (M_{r'\lambda'} + 1)^{1/2} (M_{r''\lambda''} + 1)^{1/2} \boldsymbol{v}_{r'} \boldsymbol{v}_{r''} B_{r'\lambda''}^{r'\lambda'} A_{s_l}(M_{r'\lambda'} + 1, M_{r''\lambda''} + 1) \Big], \quad (18) \\ & + \sum_{r'\lambda'} \Big[\frac{h}{4\pi} M_{r'\lambda'}^{1/2} (M_{r'\lambda'} - 1)^{1/2} \boldsymbol{v}_{r'}^2 B_{r'\lambda'}^{r'\lambda'} A_{s_l}(M_{r'\lambda'} - 2) \\ & + \frac{h}{4\pi} (2 M_{r\lambda} + 1) \boldsymbol{v}_{r'}^2 B_{r'\lambda'}^{r'\lambda'} A_{s_l}(M_{r'\lambda'}) \\ & + \frac{h}{2\pi} (M_{r'\lambda'} + 1)^{1/2} (M_{r'\lambda'} + 2)^{1/2} \boldsymbol{v}_{r'}^2 B_{r'\lambda'}^{r'\lambda'} A_{s_l}(M_{r'\lambda'} + 2) \Big]. \quad (19) \end{aligned}$$

Man multipliziert nun (18) von links mit $\bar{\varphi}$ und summiert bzw. integriert über die Eigenwerte von allen Variabeln. Man sieht leicht, daß der exponentielle Faktor $e^{-\frac{2\pi i}{h} e \sum v_0^r Q_{r3}}$ wegfällt und daß der Summand kein Q_{r3} mehr enthält. Zunächst kann man leicht über q_i und ϱ integrieren, indem man von dem Umstand

$$\sum_\varrho \int \bar{u}_\varrho^{s_l} u_\varrho^{s_{l'}} d\tau = \delta_{ll'}$$

Gebrauch macht.

Einfachheitshalber nehmen wir dabei an, daß es nur ein E_{s_l} gibt, sagen wir E_{s_0}, das tiefer liegt als E_{s_1}. Also ist s_0 der Grundzustand des Atoms und s_1 der zweittiefste. Dann wird die Rechnung bei der Summation

über s_i sehr vereinfacht, indem man den Umstand benutzt, daß nur Glieder der Form $a_{s_0}(1_{r\lambda})$ wegen des Resonanznenners $\nu_{s_1 s_0} - \nu_{r'} - i\Gamma$ beträchtlich groß werden, und daß die anderen, z. B. $a_{s_2}(1_{r\lambda})$ usw. demgegenüber vernachlässigt werden können. So bekommt man aus (18) und (19)

$$A_1 = \sum_{r'\lambda' r''\lambda''} \frac{h}{2\pi} a_{s_0}(1_{r''\lambda''})\, \nu_{r'}\, \nu_{r''}\, B^{r'\lambda'}_{r''\lambda''}\, a_{s_0}(1_{r'\lambda'})\, e^{-2\pi i(\nu_{r'} - \nu_{r''})t}$$

$$= \sum \frac{e^2}{8\pi^2} \nu_{r'}\, \nu_{r''} \frac{\pi}{2c^2} \sum_k v_k^{r'\lambda'}\, v_k^{r''\lambda''}\, C^{r'\lambda'}_{s_1 s_0} \overline{C^{r''\lambda''}_{s_1 s_0}} \frac{e^{-2\pi i\gamma_{r'}t} - 1}{\gamma_{r'}} \frac{e^{-2\pi i\gamma_{r''}t} - 1}{\bar{\gamma}_{r''}} e^{-2\pi i(\nu_{r'} - \nu_{r''})t}, \quad (20)$$

wobei

$$\gamma_{r'} = \nu_{s_1 s_0} - \nu_{r'} - i\Gamma$$

ist. Also ist

$$A_1 = \frac{1}{8\pi} \sum_k F_k(x\,y\,z\,t)\, \overline{F_k(x\,y\,z\,t)}$$

$$F_k(x\,y\,z\,t) = \sum_{r'\lambda'} \frac{e}{\sqrt{2}c} \nu_{r'}\, v_k^{r'\lambda'}\, C^{r'\lambda'}_{s_1 s_0} \frac{e^{-2\pi i\gamma_{r'}t} - 1}{\gamma_{r'}} e^{-2\pi i\nu_{r'}t}. \quad (21)$$

Dabei sind x, y, z die Koordinaten des Punktes P'. Wenn man für $C^{r'\lambda'}_{s_1 s_0}$ den Ausdruck (12) einsetzt, so bekommt man

$$F_k(x\,y\,z\,t)$$

$$= \frac{e}{\sqrt{2}c} \int \sum_i \sum_{r'\lambda'} \nu_{r'}\, v_{k\,P'}^{r'\lambda'} (v_{i\,P'}^{r'\lambda'}\, \overline{u_\varrho^{s_1}}\, \alpha^i_{\varrho\sigma}\, u_\sigma^{s_0})_{P_a}\, dV_{P_a} \frac{e^{-2\pi i\gamma_{r'}t} - 1}{\gamma_{r'}} e^{-2\pi i\nu_{r'}t}.$$

Man führt die Summation zuerst über i und λ aus. Aus (6) und (7) ergibt sich nach einigen Umformungen

$$F_1(x\,y\,z\,t) = \frac{16\,c\,e}{\sqrt{2}\,L^3} \Big[\int V^{r'}_{1\,P'}\, V^{r'}_{1\,P_a} \beta_1 + \frac{c^2}{4\pi^2 \nu_{r'}^2} \frac{\partial}{\partial x} \Big(\frac{\partial}{\partial x} V^{r'}_{1\,P'}\, V^{r'}_{1\,P_a} \beta_1$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y} V^{r'}_{2\,P'} V^{r'}_{2\,P_a} \beta_2 + \frac{\partial}{\partial z} V^{r'}_{3\,P'}\, V^{r'}_{3\,P_a} \beta_3 \Big) dV_{P_a} \frac{e^{-2\pi i\gamma_{r'}t} - 1}{\gamma_{r'}} e^{-2\pi i\nu_{r'}t} \Big], \quad (22)$$

wobei

$$\beta_i = \bar{u}^{s_1}_\varrho\, \alpha^i_{\varrho\sigma}\, u^{s_0}_\sigma,$$

$$V^{r'}_1 = \cos\frac{2\pi\nu_{r'}}{c} \varepsilon_{r'1}\, x \sin\frac{2\pi\nu_{r'}}{c} \varepsilon_{r'2}\, y \sin\frac{2\pi\nu_{r'}}{c} \varepsilon_{r'3}\, z$$

usw. ist. (Für F_2 und F_3 zyklische Vertauschung von Indizes 1, 2 und 3.) Betrachten wir nun die folgende Summe S:

$$S = \sum_r V^r_{1\,P'}\, V^r_{1\,P_a} \frac{e^{-2\pi i\gamma_r t} - 1}{\gamma_r} e^{-2\pi i\nu_r t}.$$

S ist eine Funktion der Koordinaten des Punktes P' und der Zeit. Die zeitliche und räumliche Abhängigkeit von F_k und folglich auch von A_1

ist lediglich durch diese Summe bestimmt. Wenn z. B. S, $\frac{\partial S}{\partial x}$ usw. verschwinden, so verschwinden auch F_k und A_1.

Wir wollen nun die Summe S ausrechnen.

Nun ist

$$V^r_{1P'} V^r_{1P_a}$$

$$= \cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_1}x \cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_1}x_a \sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_2}y \sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_2}y_a \sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_3}z \sin\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_3}z_a$$

$$= \frac{1}{8}\left(\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_1}(x-x_a) + \cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_1}(x+x_a)\right)\left(\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_2}(y-y_a)\right.$$

$$\left. - \cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_2}(y+y_a)\right)\left(\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_3}(z-z_a) - \cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r_3}(z+z_a)\right).$$

Also besteht $V^r_{1P'} V^r_{1P_a}$ aus acht Gliedern. Von diesen betrachtet man zuerst nur das Glied

$$\frac{1}{8}\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r1}(x-x_a)\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r2}(y-y_a)\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r3}(z-z_a).$$

Die anderen Glieder liefern, wie Breit* gezeigt hat, denjenigen Teil der Energie, der von der Wechselwirkung des Punktes P' mit dem Spiegelbild des Atoms an der Wand herrührt. Dies kann man auch leicht den folgenden Rechnungen entnehmen, bei denen nur das angegebene Glied berücksichtigt wird. Also ist

$$S = \sum\frac{1}{8}\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r1}(x-x_a)\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r2}(y-y_a)\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r3}(z-z_a)\frac{e^{-2\pi i\gamma_r t}-1}{\gamma_r}e^{-2\pi i\nu_r t}.$$

Man kann leicht sehen, daß man anstatt über r zu summieren, auch über r integrieren darf. Man führt die Variabeln ϱ, Θ und φ auf folgende Weise ein:

$$\nu_r = \varrho, \quad \varepsilon_{r1} = \cos\Theta, \quad \varepsilon_{r2} = \sin\Theta\cos\varphi, \quad \varepsilon_{r3} = \sin\Theta\sin\varphi.$$

Dann wird

$$S = \frac{1}{8}\int_0^{\pi/2} d\Theta \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^{\infty} d\varrho\, U(\varrho)\sin\Theta$$

$$\cdot \cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r1}(x-x_a)\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r2}(y-y_a)\cos\frac{2\pi\nu_r}{c}\varepsilon_{r3}(z-z_a)\frac{e^{-2\pi i\gamma_\varrho t}-1}{c}e^{-2\pi i\varrho t},$$

* G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553, 1929.

wobei $U(\varrho)\,d\varrho$ die Zahl derjenigen Eigenschwingungen des Hohlraumes ist, deren ν_r zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$ liegt. Es gilt dann $U(\varrho) = \frac{4\pi L^3 \varrho^2}{c^3}$. Man führt zuerst die Integration über Θ und φ aus. Nach umständlichen, aber elementaren Rechnungen bekommt man

$$S = \frac{\pi}{16} \int_0^\infty \frac{\sin \frac{2\pi\varrho}{c} R}{\frac{2\pi\varrho}{c} R} \frac{e^{-2\pi i \gamma_\varrho t} - 1}{\gamma_\varrho} e^{-2\pi i \varrho t} U(\varrho)\, d\varrho.$$

Dabei ist

$$R = \sqrt{(x - x_a)^2 + (y - y_a)^2 + (z - z_a)^2}.$$

Nun ist $\gamma_\varrho = \nu_{s_1 s_0} - \varrho - i\Gamma$, wobei Γ von kleinerer Größenordnung als $\nu_{s_1 s_0}$ ist. Folglich hat der Integrand wegen des Faktors $\frac{\sin \frac{2\pi\varrho}{c} R}{\gamma_\varrho}$ ein sehr steiles Maximum an der Stelle $\varrho = \nu_{s_1 s_0}$, vorausgesetzt, daß $\frac{2\pi \nu_{s_1 s_0}}{c} R$ sehr groß ist, d. h. R sehr viel größer ist als die Wellenlänge. Nur die Umgebung der Stelle $\varrho = \nu_{s_1 s_0}$ liefert also einen beträchtlichen Beitrag zu S. Darum kann man ruhig das Integral von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken und den Faktor $\frac{U(\varrho)}{\frac{2\pi\varrho}{c}}$, der viel langsamer veränderlich ist als die anderen, durch $\frac{U(\nu_{s_1 s_0})}{\frac{2\pi \nu_{s_1 s_0}}{c}}$ ersetzen und vor das Integralzeichen ziehen*.

Also gilt

$$S = \frac{\pi L^3 \nu_{s_1 s_0}}{8 c^2 R} e^{-2\pi i (\nu_{s_1 s_0} - i\Gamma) t} \int_{-\infty}^{\infty} \sin \frac{2\pi R}{c} \varrho \; \frac{1 - e^{2\pi i (\nu_{s_1 s_0} - \varrho - i\Gamma) t}}{\nu_{s_1 s_0} - \varrho - i\Gamma} d\varrho.$$

* Da der hiermit verursachte Fehler von der Größenordnung $(\lambda/R)^2$ ist, ist die folgende Rechnung nur in den Gliedern von der Größenordnung (λ/R) richtig, d. h. der Abstand zwischen dem Atom und dem Aufpunkt muß so groß sein, daß man Glieder der Größenordnung λ^2/R^2 gegenüber λ/R vernachlässigen darf. Weil $\lambda \geqslant d$ ist (d bedeutet die Größe des Atoms), kann man dann auch Glieder der Ordnung d^2/R^2 gegen solche der Ordnung d/R streichen. Auf diesen Punkt kommen wir wieder zurück bei der Diskussion von A_4.

Nun betrachtet man das Integral

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \sin\frac{2\pi R}{c}\varrho\,\frac{1-e^{2\pi i(\nu_{s_1 s_0}-\varrho-i\Gamma)t}}{\nu_{s_1 s_0}-\varrho-i\Gamma}\,d\varrho$$

$$= \frac{1}{2i}\int_{-\infty}^{\infty}\Big[e^{2\pi i\frac{2\pi i R}{c}\varrho} - e^{-\frac{2\pi i R}{c}\varrho} - e^{2\pi i\left\{\left(\frac{R}{c}-t\right)\varrho+(\nu_{s_1 s_0}-i\Gamma)t\right\}}$$

$$+ e^{-2\pi i\left\{\left(\frac{R}{c}+t\right)\varrho-(\nu_{s_1 s_0}-i\Gamma)t\right\}}\Big]\frac{d\varrho}{\nu_{s_1 s_0}-\varrho-i\Gamma}. \qquad (23)$$

Das Integral der Form $\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\alpha i\varrho+\beta}}{\nu_{s_1 s_0}-\varrho-i\Gamma}d\varrho$ kann man durch komplexe Integration ausrechnen, indem man den Weg I oder II wählt (Fig. 1), je nachdem der Realteil von α größer oder kleiner als Null ist. Im ersten Falle wird das Integral Null und im zweiten Falle wird es $2\pi i\,e^{\alpha i(\nu_{s_1 s_0}-i\Gamma)+\beta}$. Wir kommen nun zum Integral I zurück. Wenn $R/c > t$ ist, dann verschwindet das erste und dritte Glied und es heben sich das zweite und vierte gegeneinander auf und wir erhalten im ganzen Null. Also verschwinden S, $\frac{\partial S}{\partial x}$ usw. für diese Zeit und infolgedessen verschwinden F_k und A_1 für eine Zeit kleiner als R_0/c, wobei R_0 der Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Atoms und P bezeichnet. Es ergibt sich natürlich eine gewisse Unbestimmtheit für diesen Zeitpunkt entsprechend der Größe des Atoms.

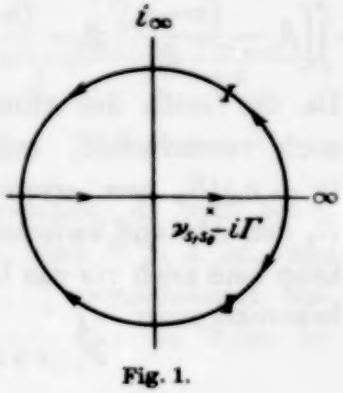


Fig. 1.

Auf genau dieselbe Weise kann man zeigen, daß auch A_2 für diese Zeit verschwindet. Damit ist der Beweis erbracht, daß das Lichtsignal sich niemals mit einer Geschwindigkeit fortpflanzt, die größer als c ist.

§ 4. Wir wollen im weiteren den Wert von A_1 bzw. A_2 für die Zeit $t > R_0/c$ untersuchen. Für $t > R_0/c$ bleibt das dritte Glied in (23) übrig und man bekommt

$$I = -\frac{2\pi i}{2i}e^{2\pi i(\nu_{s_1 s_0}-i\Gamma)\frac{R}{c}}.$$

Also ist

$$S = \frac{\pi^2 L^3 \nu_{s_1 s_0}}{8c^3 R}e^{-2\pi i\nu_{s_1 s_0}\left(t-\frac{R}{c}\right)}e^{-\left(t-\frac{R}{c}\right)\Gamma};$$

aus (21′) und (22) erhält man

$$F_1(xyzt) = \frac{16}{\sqrt{2}}\frac{ec}{L^3}\int\Big[S\beta_1 + \frac{c^2}{4\pi^2\nu_{s_1 s_0}^2}\frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\partial}{\partial x}S\beta_1 + \frac{\partial}{\partial y}S\beta_2 + \frac{\partial}{\partial z}S\beta_3\Big)\Big]dV_a. \qquad (24)$$

Bei der Differentiation von S nach x, y, z berücksichtigen wir nur diejenigen Glieder, die von der Größenordnung von $1/R$ sind, und betrachten den Faktor $e^{-\left(t-\frac{R}{c}\right)\Gamma}$ als konstant, da Γ viel kleiner ist als $\nu_{s_1 s_0}$. Man bekommt dann in dieser Näherung

$$\left.\begin{aligned}\frac{c^3}{4\pi^3\nu_{s_1s_0}^3}\frac{\partial^2 S}{\partial x_2} &= \frac{\pi^2 L^3}{8c^3}\nu_{s_1s_0}e^{-2\pi i\nu_{s_1s_0}}e^{-\left(t-\frac{R}{c}\right)\Gamma}\frac{(x-x_a)}{R^2}e^{\frac{2\pi i\nu_{s_1s_0}}{c}R}\\ \frac{c^2}{4\pi^3\nu_{s_1s_0}^3}\frac{\partial^2 S}{\partial x\,\partial y} &= \frac{\pi^2 L^3}{8c^3}\nu_{s_1s_0}e^{-2\pi i\nu_{s_1s_0}}e^{-\left(t-\frac{R}{c}\right)\Gamma}\frac{(x-x_a)(y-y_a)}{R^2}e^{\frac{2\pi i\nu_{s_1s_0}R}{c}}\frac{}{R}.\end{aligned}\right\}\quad(25)$$

Aus (24) und (25) ergibt sich

$$F_1(xyzt) = \frac{\sqrt{2}e\pi^2}{c}\nu_{s_1s_0}e^{-2\pi i\nu_{s_1s_0}t}e^{-2\pi\left(t-\frac{R}{c}\right)\Gamma}$$

$$\cdot\iint\left[\beta_1-\frac{(x-x_a)^2}{R^2}\beta_1-\frac{(x-x_a)(y-y_a)}{R^2}\beta_2-\frac{(x-x_a)(z-z_a)}{R^2}\beta_3\right]\frac{e^{\frac{2\pi i\nu_{s_1s_0}}{c}R}}{R}dV_a.$$

Da die Größe des Atoms viel kleiner ist als R, kann man den Ausdruck noch vereinfachen, indem man die Faktoren $(x-x_a)/R$ usw. durch $(x-x_0)/R_0$ usw. ersetzt, wobei x_0, y_0, z_0 die Koordinaten des Kernes, R_0 den Abstand zwischen dem Kern und P' bezeichnen. Den Faktor $1/R$ kann man auch vor das Integralzeichen ziehen und durch $1/R_0$ ersetzen. So bekommt man

$$\left.\begin{aligned}F_1(xyzt) &= \frac{4\pi^2\nu_{s_1s_0}^3}{c^3R_0}(D_x-\mathfrak{r}_{0x}(\mathfrak{r}_0D)),\\ F_2(xyzt) &= \frac{4\pi^2\nu_{s_1s_0}^3}{c^3R_0}(D_y-\mathfrak{r}_{0y}(\mathfrak{r}_0D)),\\ F_3(xyzt) &= \frac{4\pi^2\nu_{s_1s_0}^3}{c^3R_0}(D_z-\mathfrak{r}_{0z}(\mathfrak{r}_0D)).\end{aligned}\right\}\quad(26)$$

Dabei bezeichnet $\mathfrak{r}_0$ den Einheitsvektor in der Richtung der Verbindungslinie des Kernes mit P', D den komplexen Vektor, dessen Komponenten durch

$$\left.\begin{aligned}&\frac{ec}{\sqrt{8}\nu_{s_1s_0}}e^{-2\pi\left(t-\frac{R}{c}\right)\Gamma}e^{-2\pi i\nu_{s_1s_0}t}\int\beta_1e^{\frac{2\pi i\nu_{s_1s_0}}{c}R}dv,\\ &\frac{ec}{\sqrt{8}\nu_{s_1s_0}}e^{-2\pi\left(t-\frac{R}{c}\right)\Gamma}e^{-2\pi i\nu_{s_1s_0}t}\int\beta_2e^{\frac{2\pi i\nu_{s_1s_0}}{c}R}dv,\\ &\frac{ec}{\sqrt{8}\nu_{s_1s_0}}e^{-2\pi\left(t-\frac{R}{c}\right)\Gamma}e^{-2\pi i\nu_{s_1s_0}t}\int\beta_3e^{\frac{2\pi i\nu_{s_1s_0}}{c}R}dv\end{aligned}\right\}\quad(26')$$

gegeben sind.

Es ergibt sich aus (21) schließlich

$$A_1 = \frac{1}{8\pi}\,\frac{16\pi^4 \nu_{s_1 s_0}^4}{R_0^2 c^4}\left\{|D_x - \mathfrak{r}_{0x}(\mathfrak{r}_0 D)|^2 + |D_y - \mathfrak{r}_{0y}(\mathfrak{r}_0 D)|^2 + |D_z - \mathfrak{r}_{0z}(\mathfrak{r}_0 D)|^2\right\}. \tag{27}$$

Nach einigen Umformungen kann man leicht sehen, daß A_1 der Wahrscheinlichkeit des Überganges von s nach s_0 unter der Aussendung eines Lichtquants in der Richtung $\mathfrak{r}_0$ direkt proportional ist.

Wenn man (26) und (27) mit der Formel des klassischen elektromagnetischen Feldes eines harmonisch schwingenden Dipols mit dem imaginären Moment D vergleicht, so wird $|F_k|$ korrespondenzmäßig der k-Komponente $\mathfrak{E}_k$ der elektrischen Feldstärke entsprechen, welche ja $1/R_0$ proportional ist. A_1 entspricht dann dem Teil der Energiedichte, der von $\mathfrak{E}_k$ herrührt.

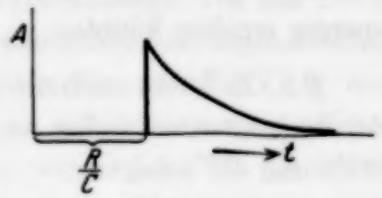


Fig. 2.

Die anderen Terme von F_k, die $1/R_0^2$ bzw. $1/R_0^3$ proportional sind, kann man auch den entsprechenden Termen der klassischen Elektrodynamik zuordnen. Es hat aber nicht viel Zweck, dies näher zu untersuchen, da man schon bei der Ausrechnung von A_1 angenommen hat, daß $R \gg \lambda$ ist, und man die Glieder der Größenordnung $1/R_0^2$ bzw. $1/R_0^3$ vernachlässigt hat. Was A_2 betrifft, so läßt sich dieses Glied auf genau dieselbe Weise behandeln, und es ergibt sich schließlich

$$A_2 = \frac{1}{8\pi}\,\frac{16\pi^4 \nu_{s_1 s_0}^4}{c^4 R_0^2}\,|(D \cdot \mathfrak{r}_0)|^2.$$

Dies entspricht dem magnetischen Teil der Strahlen des schwingenden Dipols mit dem Moment D. Man kann leicht zeigen, daß die Zahlenwerte von A_1 und A_2 gleich sind.

Der zeitliche Verlauf des Erwartungswertes ist in Fig. 2 schematisch angegeben. Bis zur Zeit $t = \frac{R}{c}$ bleibt er Null, und zu dieser Zeit nimmt er plötzlich einen von Null verschiedenen Wert an, um dann wegen des Abklingungsfaktors $e^{-2\pi\left(t-\frac{R}{c}\right)\Gamma}$ in D exponentiell abzunehmen.

Auf diese Art kann man den Begriff der Länge des Wellenzuges oder der Kohärenzlänge, der in der früheren Theorie nur korrespondenzmäßig definierbar war, exakt beschreiben, und der Zusammenhang mit der Lebensdauer des Atoms ist hiermit quantentheoretisch abgeleitet.

Man kann das Problem auch folgendermaßen behandeln: anstatt den Erwartungswert A zu betrachten, nimmt man an, daß in P' ein zweites Atom vorhanden ist, das sich zur Zeit $t = 0$ im Grundzustand befindet. Man untersucht dann, wie der zeitliche Verlauf der Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß das zweite Atom angeregt ist und kein Lichtquant sich im Hohlraum befindet. Dann muß man von einer Gleichung ausgehen, die noch allgemeiner als (4) ist. Man würde aber wieder der Summe (23) begegnen und das Resultat bekommen, daß die fragliche Wahrscheinlichkeit bis zur Zeit $t = \frac{R}{c}$ Null bleibt, und daß sie von dieser Zeit ab zunimmt und schließlich einem von Null verschiedenen endlichen Wert zustrebt. Diese Behandlung ist noch nicht den Einwänden ausgesetzt, die sich für die Durchrechnung des Erwartungswertes für E aus der Nullpunktsenergie ergeben könnten.

§ 5. Es bleibt noch übrig zu zeigen, daß die A_3 und A_4 mit der Energie der Lichtquanten nichts zu tun haben. Wir betrachten zuerst A_4. Aus (16′) und (17′) folgt:

$$H_4\,\varphi = \sum_{r'r''} B^{r'\,3}_{r''\,3}\, v_{r'}\, v_{r''}\, P^{r'\,3}\, P^{r''\,3}\,\varphi$$

$$= \sum_{r'r''} e^2\, B^{r'\,3}_{r''\,3}\, v_{r'}\, v_{r''}\, v_0^{r'}\, v_0^{r''} \sum_{s_l} e^{-\frac{2\pi i}{h} e \sum_r v_0^r Q_{r\,3}}\, A_{s_l}(M_{r\lambda})\, u_\varrho^{s_l}.$$

Man multipliziert mit $\bar{\varphi}$ von links und summiert über die Eigenwerte der Variabeln. Nach einiger Umformung bekommt man

$$A_4 = \frac{\pi e^2}{2c^2} \sum_k \sum_{t_l} \sum_{r'} v_{r'}\, v_k^{r'\,3}\, d^{r'}_{s_1 t_l}\, a_{s_1}(0) \sum_{r''} v_{r''}\, v_k^{r''\,3}\, \overline{d^{r''}_{s_1 t_l}}\, \overline{a_{s_1}(0)}$$

$$+ \frac{\pi e^2}{2c^2} \sum_{r\lambda} \sum_k \sum_{t_l} \sum_{r'} v_{r'}\, v_k^{r'\,3}\, d^{r'}_{s_0 t_l}\, a_{s_0}(1_{r\lambda}) \sum_{r''} v_{r''}\, v_k^{r''\,3}\, \overline{d_{s_0 t_l}}\, \overline{a_{s_0}(1_{r\lambda})}. \quad (28)$$

Dabei ist

$$d^{r'}_{s_l t_l} = \sum_\varrho \int \bar{u}_\varrho^{s_l}\, u_\varrho^{t_l}\, v_0^{r'}\, dv.$$

Betrachten wir nun die Summe $\sum_r v_r\, v_1^{r\,3}\, d^r_{s_l t_l}$:

$$\sum v_r\, v_1^{r\,3}\, d^r_{s_l t_l} = -\frac{4c^3}{\pi^2 L^3} \frac{\partial}{\partial x} \int V^r_{0\,P'}\, V^r_{0\,P_a}\, \bar{u}_\varrho^{s_l}\, u_\varrho^{t_l}\, dV_{P_a},$$

für $L \longrightarrow \infty$ bekommt man

$$\sum v_r v_1^{r\,3} d^r_{s_l t_l} = \frac{c}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{1}{R}\, \bar{u}_\varrho^{s_l}\, u_\varrho^{t_l}\, dV_{P_a}$$

$$= \frac{c}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{R_0} \int \bar{u}_\varrho^{s_l}\, u_\varrho^{t_l}\, dV_{P_a} + \frac{c}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{R_0^2} \int (W_0\,\xi)\, \bar{u}_\varrho^{s_l}\, u_\varrho^{t_l}\, dV_{P_a} + \cdots \quad (29)$$

Dabei bezeichnet ξ den Radiusvektor vom Kern zum Elektron. Aus (28) und (29) sieht man leicht ein, daß A_4 aus Gliedern besteht, welche höheren Potenzen als R^3 umgekehrt proportional sind. Solche Glieder, welche $1/R_0^4$ proportional sind, bekommt man bei der Summation über t_l, wenn $t_l = s_0$ oder s_1 ist. In diesem Falle bekommt man

$$A_4 = \frac{1}{8\pi}\frac{e^2}{R_0^4}.$$

Das ist gleich der Energiedichte, die vom Coulombschen Kraftfeld des Elektrons herrührt. Die weiteren Glieder sind $1/R_0^5$ und $1/R_0^6$ usw. proportional und rühren von den Dipolmomenten und höheren Momenten des Atoms her.

Daß die Glieder, die in A_4 eingehen, nicht retardiert erscheinen, rührt davon her, daß man per definitionem als Coulombschen Teil des Feldes *den* bezeichnet, der auftreten würde, wenn die *momentane* Ladungsverteilung *dauernd* vorhanden wäre. Daß sich auch in dem Bereich $R \lesssim \lambda$, in dem die Coulombkräfte wesentlich sind, Störungen mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen, könnte man erst nachrechnen, wenn man die Rechnung für A_1 und A_2 im Bereich $R \lesssim \lambda$ exakt durchführte. Unsere Behandlung gilt nur für $R \gg \lambda$, wo die Coulombkräfte irrelevant sind.

A_3 kann man ganz analog behandeln. Es enthält die Glieder, die höheren Potenzen als R_0^3 umgekehrt proportional sind, und besteht aus dem Skalarprodukt der beiden elektrischen Vektoren, deren einer vom Dipolmoment bzw. von höheren Momenten, deren anderer vom elektrischen Vektor der Strahlung herrührt. A_3 liefert also die Interferenzenergie zwischen den elektrischen Vektoren von Strahlung und Dipolmoment (bzw. von höheren Momenten).

Es ist also klar, daß A_3 und A_4 mit der Energie der Lichtquanten nichts zu tun haben und für $R \gg \lambda$ gegenüber A_1 und A_2 vernachlässigt werden können.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Heisenberg meinen herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Ratschläge aussprechen, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus.

Von **Raschco Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 24. Oktober 1930.)

Eine neue Modifikation der Theorie des Fernparallelismus läßt sich in einer symmetrischen Form darstellen. Es wird gezeigt, daß diese Theorie keine direkte Verallgemeinerung der Gravitationstheorie vom Jahre 1916 ist, daß vielmehr ihr physikalischer Inhalt im Zusammenhang mit neueren Begriffsbildungen zu stehen scheint. Alle Bezeichnungen wurden aus früheren Abhandlungen des Verfassers* übernommen.

Geschichtliches. Gestützt auf die von Ricci und Levi-Civita gegründete Theorie der orthogonalen Linienkongruenzen in einem Riemannschen R_n baute A. Einstein die Theorie des Fernparallelismus auf, die auf der Möglichkeit einer parallelen Orientierung der lokalen Beinsysteme in dem Riemannschen R_n beruht. Durch die Beinkomponenten h^a_m wird nicht nur die Metrik des R_n, sondern auch das in ihm eingebettete starre Beingitter beschrieben, indem man letztere Komponenten gewissen Gleichungen unterwarf, die entweder aus einem Variationsprinzip hervorgehen** oder nicht***, wobei auch im letzten Falle zwischen den erwähnten Gleichungen Identitäten im Sinne der allgemeinen Kovarianz bestehen sollten. Während im ersten Falle die Schwierigkeiten nur durch die uns freistehende Wahl der Lagrangeschen Funktion bedingt wurden, beruhten sie in dem anderen Falle auf der gegenseitigen Unverträglichkeit der irgendwie postulierten Gleichungen. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, daß der betretene Weg von geometrischem und gruppentheoretischem Standpunkt nicht vollkommen einwandfrei ist****. Denn wenn die Transformationsgruppe die metrische quadratische Form ungeändert läßt, so kann man in den Riemannschen R_n nur dann einen euklidischen Zusammenhang einführen, wenn zugleich die Parallelverschiebung gewisse Erhaltungssätze für die Krümmung und die Torsion bedingt und wenn der Vektor $\Lambda_\mu = \Lambda_{\mu\varrho}^{\ \ \varrho}$, dem man früher eine elektromagnetische Bedeutung verliehen hat, den Gradienten einer Skalarfunktion darstellt. Nun hat A. Einstein† im Sinne dieser Auffassung Gleichungen zwischen den h^a_m

---

* ZS. f. Phys. **53**, 719; **54**, 590, 738; **56**, 717, 862; **58**, 143, 280, 1929.
** A. Einstein, Berl. Ber. 1928, Heft 17/18; 1929, Heft 10.
*** Derselbe, ebenda 1929, Heft 1; T. Levi-Civita, ebenda 1929, Heft 9.
**** Vgl. E. Cartan, Math. Ann. **102**, 698, 1930.
† A. Einstein, ebenda **102**, 685, 1930.

aufgestellt, welche aus keiner Lagrangefunktion hervorgehen und doch miteinander verträglich sind, indem die allgemeine Kovarianzforderung zugleich erfüllt ist.

Bezeichnungen. 1. Die Symbole ∇_μ, δ_μ bezeichnen die Einsteinschen bzw. die Riemannschen Ableitungen nach x^μ.

2. Die Größe ${}^*S_\alpha$ stellt die mit $S_{\alpha\beta\gamma} = \Lambda_{\alpha\beta\gamma} + \Lambda_{\beta\gamma\alpha} + \Lambda_{\gamma\alpha\beta}$ duale Größe dar.

3. Sei $A_{\alpha\beta}$ eine beliebige antisymmetrische Größe, dann ist ${}^*A_{\alpha\beta}$ die mit ihr duale Größe.

4. Wenn A_α irgendeinen Vektor darstellt, so wollen wir mit $A_{\alpha\beta}$ die Größe: $\dfrac{\partial A_\beta}{\partial x^\alpha} - \dfrac{\partial A_\alpha}{\partial x^\beta}$ bezeichnen.

5. Ist A eine beliebige Größe, so ist A' die entsprechende transformierte Größe; $\overline{A}$, $\overline{\overline{A}}$ usw. bedeuten die erste Näherung bzw. die zweite usw. der Größe A.

§ 1. Wir wollen der erwähnten Modifikation der Theorie des Fernparallelismus eine symmetrische Form geben, wobei wir im voraus an der Anzahl 4 der Weltdimensionen festhalten mögen. Dabei begnügen wir uns damit, nur die Endformeln anzugeben.

Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} G_{\alpha\beta} &\equiv \nabla_\mu \Lambda_{\alpha\cdot\beta}^{\cdot\mu} + \Lambda_{\alpha}^{\cdot\varkappa\varrho}\,\Lambda_{\varkappa\varrho\beta}, \\ L_\alpha &\equiv \Lambda_\alpha - \frac{\partial \psi}{\partial x^\alpha}, \\ M_\alpha &\equiv {}^*S_\alpha \cdot e^\psi - \frac{\partial \omega}{\partial x^\alpha}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} \nabla_\mu G^{\alpha\mu} + \nabla_\mu L^{\alpha\mu} + \Lambda^{\alpha\varkappa\varrho} L_{\varkappa\varrho} &\equiv 0, \\ \{G_{\alpha\beta} - G_{\beta\alpha} + L_{\alpha\beta} + S_{\alpha\beta\mu} L^\mu\} e^\psi + {}^*M_{\alpha\beta} &\equiv 0, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

welche zusammen zehn Identitäten zwischen den 24 Größen $G_{\alpha\beta}$, L_α, M_α darstellen. Aus (1) folgt ferner:

$$L_{\alpha\beta} \equiv -\nabla_\mu \Lambda_{\alpha\beta}^{\cdot\cdot\mu}, \tag{3}$$

$$G_{\alpha\beta} + G_{\beta\alpha} - \delta_\alpha L_\beta - \delta_\beta L_\alpha + 2R_{\alpha\beta} - 2\delta_\alpha\left(\frac{\partial \psi}{\partial x^\beta}\right)$$

$$+\left\{\Lambda_{\alpha\mu\varkappa}(\Lambda_{\beta}^{\cdot\mu\varkappa} + \Lambda_{\beta}^{\cdot\varkappa\mu}) - \Lambda_{\alpha}^{\cdot\mu\varkappa}\Lambda_{\mu\varkappa\beta} - \Lambda_{\beta}^{\cdot\mu\varkappa}\Lambda_{\mu\varkappa\alpha} - \tfrac{1}{2}\Lambda_{\mu\varkappa\alpha}\Lambda_{\cdot\cdot\beta}^{\mu\varkappa}\right\} \equiv 0, \tag{4}$$

$$G_{\cdot\mu}^{\mu} + \delta_\mu L^\mu + L^\mu\left\{L_\mu + \frac{2\partial \psi}{\partial x^\mu}\right\} + \Box\psi + \frac{\partial \psi}{\partial x^\varkappa}\frac{\partial \psi}{\partial x^\varrho} g^{\varkappa\varrho} + \Lambda_{\mu\varkappa\varrho}\Lambda^{\mu\varrho\varkappa} \equiv 0. \tag{4'}$$

Nun setzen wir:

$$G_{\alpha\beta} = 0; \qquad L_\alpha = 0; \qquad M_\alpha = 0, \tag{5}$$

welche 24 Gleichungen zur Bestimmung der 18 Größen h_m^a, ψ, ω dienen, und es bestehen zwischen diesen die zehn Identitäten (2).

In erster Näherung ist

$$h_{ab} = \varepsilon_{ab} + \bar{k}_{ab}, \tag{6}$$

und wir setzen außerdem*:

$$\bar{k}_{ab} + \bar{k}_{ba} = \bar{g}_{ab}; \qquad \bar{k}_{ab} - \bar{k}_{ba} = \bar{f}_{ab}. \tag{7}$$

Die Gleichungen (5) lauten sodann**:

$$\frac{\partial}{\partial x_m}\left(\frac{\partial \bar{k}_{ab}}{\partial x_m} - \frac{\partial \bar{k}_{mb}}{\partial x_a}\right) = 0. \tag{8}$$

$$\frac{\partial \bar{k}_{am}}{\partial x_m} - \frac{\partial \bar{\varkappa}}{\partial x_a} = 0, \tag{8'}$$

$$\frac{\partial^* \bar{f}_{am}}{\partial x_m} - \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial x_a} = 0. \tag{8''}$$

Nach Ausführung einer infinitesimalen Koordinatentransformation (ohne gleichzeitige Drehung des Beingitters):

$$x_a - x_a' = \bar{\xi}_a$$

wollen wir die $\bar{\xi}_a$ durch die fünf Gleichungen

$$\frac{\partial \bar{k}'_{ma}}{\partial x_m} = 0, \qquad \bar{\varkappa}' = 0 \tag{9}$$

bestimmen, zwischen denen aber nach (8′) eine Identität besteht.

Es folgt aus (8), (8′), (9):

$$\frac{\partial \bar{k}'_{am}}{\partial x_m} = 0, \qquad \frac{\partial^2 \bar{k}'_{ab}}{\partial x_m^2} = 0. \tag{10}$$

setzen wir schließlich:

$$\bar{\omega} = \text{konst}, \tag{11}$$

so folgt dann aus (8″):

$$\bar{f}_{ab} = \frac{\partial \bar{f}_b}{\partial x_a} - \frac{\partial \bar{f}_a}{\partial x_b}. \tag{12}$$

---

* In der Gravitationstheorie vom Jahre 1916 sind die Gravitationspotentiale $g_{\alpha\beta}$ wie auch die Komponenten des elektromagnetischen Feldtensors $f_{\alpha\beta}$ Tensorkomponenten im Sinne der allgemeinen Relativität, während sie hier nur als Tensorkomponenten [in erster Näherung gemäß (7)] im Sinne der speziellen Relativität definiert wurden.

** Es wurde gesetzt:

$$\bar{\varkappa} = \bar{k}_{m\,m} + \bar{\psi}.$$

§ 2. Wir bilden vermöge der (4) und (5) die folgenden Gleichungen*:

$$R_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta} R + T_{\alpha\beta} = 0. \tag{13}$$

In der Gravitationstheorie vom Jahre 1916 spielt $T_{\alpha\beta}$ die Rolle des Energiespannungstensors. Hier aber nicht, denn es ist in erster Näherung

$$\bar{T}_{ab} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{g}_{mm}}{\partial x_a \partial x_b} \neq 0, \tag{14}$$

während zugleich:

$$\bar{R} = 0, \qquad \bar{T}_{mm} = 0. \tag{15}$$

Dort lauten die Bedingungsgleichungen in erster Näherung:

$$\frac{\partial \bar{g}_{am}}{\partial x_m} - \frac{1}{2} \frac{\partial \bar{g}_{mm}}{\partial x_a} = 0, \tag{16}$$

hier aber:

$$\frac{\partial \bar{g}_{am}}{\partial x_m} = 0. \tag{17}$$

Aus diesem Grunde stellt die erwähnte Gravitationstheorie keinen Spezialfall der vorliegenden Theorie dar. Nun kann man aber Lösungen zweiter Näherung nach der Methode der schrittweisen Annäherung aufsuchen. Zu diesem Zwecke setzen wir:

$$h_{ab} = \varepsilon_{ab} + \bar{k}_{ab} + \bar{\bar{k}}_{ab}, \tag{18}$$

woraus für die kontravarianten Beinkomponenten h^a_m auch:

$$h_{ab} = \varepsilon_{ab} - \bar{k}_{ba} - \bar{\bar{k}}_{ba} + \bar{k}_{bm} \bar{k}_{ma} \tag{18'}$$

folgt. Setzen wir diese Werte in (5) ein und berücksichtigen wir (8), (8'), (8''), so folgen 24 Gleichungen, welche die $\bar{\bar{k}}_{ab}$ mit den $\bar{k}_{ab}$ verknüpfen. Wir haben jetzt:

$$x_a - x'_a = \bar{\xi}_a + \bar{\bar{\xi}}_a,$$

und wenn wir die Bestimmungsgleichungen (9) für die $\bar{\xi}_a$ beachten, können wir vier neue voneinander unabhängige Bedingungsgleichungen aufstellen, aus denen sich die $\bar{\bar{\xi}}_a$ berechnen lassen. Dann ergeben die 24 derart transformierten Gleichungen zweiter Näherung die entsprechenden Feldgesetze für diese Näherung usw. für die höheren Näherungen. Doch ist diese Methode nur dann einwandfrei durchführbar, wenn:

1. unter Zugrundelegung eines kartesischen Koordinatensystems die Abweichungen der h_{am} von deren euklidischen Werten ε_{ab} sehr klein ausfallen;

* Die Größe $T_{\alpha\beta}$ hängt von h_{am}, ψ und deren Ableitungen ab.

2. man von vornherein nur infinitesimale Koordinatentransformationen zuläßt, so daß wir erst dann mit Recht die Feldgesetze auf dem Boden der speziellen Relativität betrachten könnten.

Es ist nun klar, daß diesem Sonderfall keine allgemeine Gültigkeit in der Natur zuzuschreiben ist und daß in der Tat die beliebigen Felder und Koordinatensysteme ihren tiefen Sinn, den sie in der Gravitationstheorie vom Jahre 1916 gewannen, auch weiter behalten müssen. Ständen wir aber auf dem Boden der allgemeinen Relativität, so müßten wir, um den Gleichungen (5) eine eindeutige physikalische Bedeutung beilegen zu können, zu neuartigen Begriffsbildungen in der Physik schreiten. Die elektromagnetischen und Schweregesetze sind in einer höchstimpliziten Form in (5) enthalten und lassen sich nicht mehr voneinander trennen. Insbesondere geht dann auch die erhabene Rolle der Gravitationsgleichungen (13) in der Theorie vom Jahre 1916 gänzlich verloren und die Beziehungen derselben zu dem Bewegungsgesetz einer Partikel werden sinnlos. In der Wellenmechanik hat nun das geodätische Prinzip keine strenge Gültigkeit, und so könnten wir hoffen, daß durch die strengeren Lösungen der einheitlichen Feldgleichungen (5), etwa in einer impliziten Form, auch die Lösungen der wellenmechanischen Gleichungen gegeben seien. Aber das sind schließlich nur Behauptungen, und nur eine strenge Ableitung könnte eine überzeugende Kraft haben.

Zur anomalen Streuung von α-Teilchen an leichten Kernen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Eugen Guth** in Zürich und **Theodor Sexl** in Wien.

(Eingegangen am 7. November 1930.)

Es wird ein Weg zur *exakten* Berechnung der anomalen Streuung von α-Teilchen an einem Gamow-Gurney-Condonschen Potentialfeld aufgezeigt.

§ 1. Die Erscheinung der Streuung von α-Teilchen durch leichte Kerne führt auf das Problem der Berechnung der Streuung von Teilchen an einem festen nicht-Coulombschen, im Speziellen Gamowschen Potentialfeld. Dieses Problem, das auch an und für sich als einfachstes nicht-Coulombsches Streuproblem einiges Interesse beanspruchen darf, wurde bisher noch nicht exakt durchgerechnet. Die von mehreren Seiten* vorgenommene Anwendung der Bornschen Methode der sukzessiven Approximationen mit Beschränkung auf die erste Näherung ist nämlich für die in den Experimenten verwendeten α-Geschwindigkeiten streng nur für ein Coulombsches Feld gerechtfertigt, und auch hier nur durch die von W. Gordon** durchgeführte strenge Rechnung. Daß aber die Bornsche erste Näherung für die in den unter* zitierten Arbeiten verwendeten festen nicht-Coulombschen Felder nicht ausreicht, scheint aus einem von Mott*** angegebenen Kriterium hervorzugehen. Auch für die im Konfigurationsraum gerechnete Streuung von Teilchen an einem Streukörper gilt die Bornsche Methode in erster Näherung wohl nur, wenn die Geschwindigkeit v der einfallenden Teilchen groß ist gegenüber der Geschwindigkeit v_0 der im Streukörper (Atom, Kern) umlaufenden Teilchen. Für die Streuung von Teilchen am H-Atom stellten nämlich Bethe und Distel**** fest, daß die Bornsche Methode eine Entwicklung nach Potenzen von $(v_0/v)^2$ darstellt. Und dieses Ergebnis dürfte sich wohl in der obigen Weise qualitativ

---

* A. C. Banerji, Nature **125**, 167, 1930; Phil. Mag. (7) **9**, 273, 1930; Th. Sexl, Die Naturwissensch. **18**, 247, 1930; Chr. Møller, Nature **125**, 459, 1930; ZS. f. Phys. **62**, 54, 1930; H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 671, 1930.

** W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928.

*** N. F. Mott, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 304, 1929.

**** H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) **5**, 325, 1930 und nach freundlichen persönlichen Mitteilungen an den einen von uns.

verallgemeinern lassen. Schließlich zeigte Møller*, daß selbst für ein Coulombfeld die Bornsche Methode eben *nur in der ersten Näherung* die Rutherfordsche Streuformel liefert. Die Beschränkung auf die erste Näherung ist eben nur erlaubt, wenn die Bedingung: $10\pi ZeE/hv_\alpha \ll 1$ (Z = Kernladung, E = Ladung des Stoßteilchens) erfüllt ist, was jedoch selbst bei $Z = 1$ (H) und $v_\alpha = 1{,}922 \cdot 10^9$ nicht erfüllt ist. Weiter ist auch aus seinen Entwicklungen ersichtlich, daß für ein Gamowfeld das vorige Ergebnis im wesentlichen erhalten bleibt. Übrigens hat der Eine von uns** schon seinerzeit darauf hingewiesen, daß die erste Näherung einerseits die experimentellen Streukurven nicht gut darzustellen gestattet, was allerdings wegen der experimentellen Ungenauigkeit nicht so sehr ins Gewicht fällt, andererseits viel zu kleine „Polarisierbarkeiten" bzw. Kernradien liefert. Etwas sehr Wichtiges hat aber die Methode der sukzessiven Approximationen doch gelehrt: Da nämlich schon in der ersten Näherung h explizit in die Formeln eingeht, wird *nur* die wellenmechanische Behandlung des Streuproblems dem physikalischen Sachverhalt gerecht, so daß aus den seinerzeitigen klassischen Rechnungen*** nichts geschlossen werden kann. Im Gegensatz zur Verwendung der Methode der sukzessiven Approximationen hat Beck**** darauf hingewiesen, daß es sich bei der Streuung der α-Teilchen durch leichte Kerne um ein dem Ramsauereffekt der Elektronen analoges Phänomen handeln könne, nämlich in beiden Fällen um die Streuung von Teilchen an Potentialmulden (nur ist die Kernmulde durch einen Berg umgeben), wobei aber eben die de Broglie-Wellenlänge der Stoßteilchen von derselben Größenordnung ist wie die Lineardimensionen der Mulde, d. h. was hier auf dasselbe hinausläuft: $v_0/v \sim 1$. Seine Betrachtungen erlauben jedoch bloß qualitative Aussagen.

§ 2. Bei dem vorhin geschilderten Sachverhalt scheint die exakte Durchrechnung unseres Problems in Analogie zu der bei optischen Beugungsproblemen verwendeten Methode der Reihenentwicklungen, die schon Gordon bei der strengen Lösung des Coulombschen Problems verwendete, vielleicht wünschenswert.

---

* Chr. Møller, ZS. f. Phys. im Erscheinen. Herrn Møller ist der Eine von uns für die Möglichkeit, in sein Manuskript noch vor der Publikation Einsicht zu nehmen, zu großem Dank verpflichtet.

** Th. Sexl, Die Naturwissensch. **18**, 247, 1930.

*** P. Debye u. W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 196, 1926; W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 574, 1926; Phys. ZS. **28**, 181, 1927; Helv.Phys. Acta **1**, 193, 1928; A. Smekal, Phys. ZS. **27**, 383, 1926; E. Guth, Phys. ZS. **27**, 507, 1926.

**** G. Beck, ZS. f. Phys. **62**, 331, 1930.

Es handelt sich um die Angabe einer Lösung der Schrödingergleichung im betreffenden Potentialfeld V (Innenraum)

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0, \tag{1}$$

die im Außenraum (d. h. $V = 0$) einer einfallenden ebenen und einer Streuwelle entspricht. Der Strom (Verteilungsgesetz) der durch das Feld gestreuten Teilchen ergibt sich dann sofort aus dem Erhaltungssatz. Nun ist im Gordonschen Falle des Coulombfeldes der Innenraum einfach der wirksame Bereich des Coulombfeldes. Bei einem Gamow-Gurney-Condonschen Kernpotential:

$$V = \frac{2e^2 Z}{r} \quad \text{für } r > r_0,$$

$$V = 0 \qquad \text{„ } r \leqq r_0,$$

auf das wir uns zunächst einfachheitshalber beschränken, gibt es jedoch gewissermaßen zwei Innenräume, nämlich a) den Coulombschen Innenraum und b) das Kerninnere. Zur Berechnung der Streuung bei einem derartigen Potential führt die einfache Bemerkung, daß bei Wegdenken des Außenraumes der Coulombsche Innenraum quasi als Außenraum relativ zum Kerninnern fungiert. Denken wir jetzt den Außenraum wiederum zum Streusystem hinzugerechnet, so sehen wir, daß wir den Gordonschen Prozeß des Zusammenfügens der Lösungen von (1) im Innen- und Außenraum *zweimal* ausführen müssen. Nämlich einmal bei dem „Kernradius" r_0, ein zweites Mal asymptotisch im Unendlichen wie bei Gordon. In Formeln stellt sich der Sachverhalt so dar:

Sei ψ_{i_1} ($\sim \sin kr/r$) die reguläre stehende Lösung von (1) für $r \leqq r_0$; $\psi_{i_2} = \frac{1}{2}(\psi^d_{i_2} + \psi^k_{i_2})$ (d = divergierend, k = konvergierend) die reguläre stehende Lösung von (1) im Coulombfeld, die schon Gordon hatte, $\psi_{a_1} = \frac{1}{2}(\psi^k_a + \psi^d_a)$ die reguläre stehende ebene einfallende Welle, ψ_{a_2} die Streuwelle, so gilt also das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned} a\,\psi_{i_1} &= b\left[\tfrac{1}{2}(\psi^d_{i_2} + \psi^k_{i_2})\right] + c\,\psi^d_{i_2} \\ a\,\psi'_{i_1} &= b\left[\tfrac{1}{2}(\psi'^d_{i_2} + \psi'^k_{i_2})\right] + c\,\psi'^d_{i_2} \end{aligned}\right\}_{r = r_0} \tag{2}$$

$$\left.\begin{aligned} B\,\psi^d_{i_2} + C\,\psi^k_{i_2} &= \psi_{a_1} + F\,\psi_{a_2} \\ B\,\psi'^d_{i_2} + C\,\psi'^k_{i_2} &= \psi'_{a_1} + F\,\psi'_{a_2} \end{aligned}\right\}_{r \simeq \infty} \tag{3}$$

$$B = \frac{b}{2} + c; \quad C = \frac{b}{2}.$$

B und C sind aus entarteten hypergeometrischen Reihen zusammengesetzt, für die nun asymptotische Entwicklungen für r_0 angesetzt werden. Die Streuformel resultiert dann wiederum aus dem Erhaltungssatz. Die genauere Durchführung und weitere Näherungen für den Potentialverlauf im Kern — so ist für die Zwecke der Wiedergabe der sogenannten übernormalen Streuung die Einführung einer abstoßenden Kraft* auch im Kerninnern erforderlich — sollen einer ausführlichen Mitteilung vorbehalten bleiben. In ihr soll auch der Einfluß der vorläufig gemachten Vernachlässigungen bei unserem Streuproblem (Austausch usw.) näher diskutiert werden**. Das Vorhandensein des Austausches wurde ja bekanntlich von Mott*** für den einfachsten Fall der Streuung von α-Teilchen in He berechnet und durch Experimente von Chadwick**** sichergestellt. Diese letzterwähnten Untersuchungen stellen nicht nur eine der schönsten Bestätigungen der Quantenmechanik dar, sondern zeigen auch ein besonders charakteristisches Versagen der klassischen Theorie (Rutherfordsche Streuformel) auf. Die vorstehend skizzierte Theorie der Streuung an einem festen Kernfeld muß auch von den Abweichungen der experimentellen Streukurven von der Mottschen Geraden 2 (für 45°), d. h. von dem ersten Anstieg der Kurve, der weder klassisch noch nach Born herauskommen kann, Rechenschaft liefern.

Der eine von uns (E. G.) dankt bestens der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

---

* E. Guth, Phys. ZS. **27**, 507, 1926.

** Eigentlich hätte man als Kernmodell nicht einfach ein starres α-Aggregat, sondern ein α-Aggregat als Zentralkern umgeben von einem α-Satelliten anzusetzen. Anstatt (1) hätten wir also die Gleichung:

$$\Delta_1\psi + \Delta_2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - V_{\text{Kern},\,\alpha_1} - V_{\text{Kern},\,\alpha_2} - V_{\alpha_1,\,\alpha_2}\right)\psi = 0$$

zu nehmen.

*** N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 259, 1930.

**** J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 114, 1930.

Theorie der Polaritätseffekte beim Stromdurchgang durch feste Stoffe.

Von **P. Böning**, Woosung in China.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1930.)

§ 1. Einleitung. — § 2. Theorie der Richtwirkung, Grundformen der Kennlinien. — § 3. Modifikationen der Kennlinien. — § 4. Durchschlag der Schicht. — § 5. Unsymmetrie der Elektroden. — § 6. Vergleich mit Meßergebnissen. — § 7. Wirksame Schicht und Sperrschicht. — Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung. Schaltet man in einen Stromkreis mit konstanter Gleichspannung gewisse Stoffschichten (Halbleiter) ein, so ergeben sich verschiedene Stromstärken je nach der *Reihenfolge* der Schichten. Der Unterschied (Polaritätseffekt) kann so groß sein, daß der Strom in der einen Richtung verschwindend klein ist („Sperrichtung"), in der anderen dagegen einen erheblichen Betrag erreicht („Durchlaßrichtung" oder „Leitrichtung"). In einem Wechselstromkreis wirkt eine solche Schichtenfolge wie ein „Rückschlagventil", indem sie den Strom nur in einer Richtung durchläßt, in der anderen unterbindet. Hierdurch kommt in dem Stromkreis ein — allerdings stark schwankender und unterbrochener — Gleichstrom zustande (Gleichrichtwirkung).

Diese Erscheinung wird bekanntlich dazu benutzt, um in einfachster Weise aus Wechselstromnetzen Gleichstrom zur Ladung von Akkumulatoren zu gewinnen.

Ferner werden in der Radiotechnik die bekannten Detektoren verwendet, die, wie hier vorausgenommen sei, auf demselben Prinzip beruhen.

Trotz der Tatsache, daß eine Fülle von Untersuchungen angestellt worden sind und viele praktischen Erfahrungen vorliegen, die die konditionellen Zusammenhänge erkennen lassen, haben W. Schottky und W. Deutschmann, die sich besonders mit dem Kupferoxydulgleichrichter beschäftigt haben, noch auf der Physikertagung in Prag, September 1929, den Mechanismus der Ventilwirkung als ein „so gut wie ungelöstes Rätsel" erklärt*.

Nicht, daß keine Theorien bezüglich der kausalen Zusammenhänge bestünden, vielmehr gerade dadurch, daß mehrere vorhanden sind, die den Anspruch auf ernsthafte Erwägung machen können, wird eine Ent-

* W. Schottky u. W. Deutschmann, Zum Mechanismus der Richtwirkung in Kupferoxydulgleichrichtern, Vortrag, Phys. ZS. **30**, 839, 1929.

scheidung erschwert. Denn die Theorien gehen von gänzlich *verschiedenen* Prinzipien aus, während einer Naturerscheinung notwendig nur ein einziges zugrunde liegen muß.

Von einem Referat über die bisherigen Theorien des Richteffekts sei daher abgesehen, zumal sie als bekannt vorausgesetzt werden können*. Wo sich Berührungspunkte ergeben, wird es im Laufe der Arbeit vermerkt werden.

Verfasser hat in den Arbeiten über das Verhalten der Isolierstoffe auf Grund adsorbierter Ionen wiederholt auf den Polaritätseffekt hingewiesen, der bei Unsymmetrien in der Anordnung der Halbleiter zu erwarten ist**. Auch ist die Wirkung bereits an Hand eines Oszillogramms gezeigt worden***. Eine besondere Behandlung der Frage ist in einer anderen Arbeit in Aussicht gestellt worden****. Versuche hierzu, die besonders Kohle-Metallkontakte betrafen, waren seinerzeit in Angriff genommen, aber nicht weitergeführt worden, da inzwischen eine Arbeit von W. Kallmeyer† erschienen war, die alle wünschenswerten experimentellen „Untersuchungen an Detektorkontakten" enthielt. Auf die Ergebnisse dieser Arbeit wird sehr häufig hinzuweisen sein. Ferner ist es gelungen, unter der Führung der Theorie solche Folgen von Halbleiterschichten zusammenzustellen, die den zu erwartenden Richteffekt zeigen. Im folgenden wird zunächst die Theorie der Richtwirkung entwickelt, dann die hieraus sich ergebenden Eigentümlichkeiten (Kennlinien) der Schichtenfolgen abgeleitet und schließlich untersucht, wieweit diese in Einklang mit den bisher veröffentlichten Versuchsergebnissen stehen.

§ 2. Theorie der Richtwirkung. Die Theorie der Richtwirkung folgt unmittelbar aus der Theorie des Leitungsmechanismus in Halbleitern, die in früheren Abhandlungen dargestellt worden ist††. Es braucht nur eine Bedingung, nämlich die Unsymmetrie der Anordnung, hinzugefügt zu werden, eine Bedingung, die erfahrungsgemäß bei allen Anordnungen, die Richtwirkung ergeben, nachgewiesen werden kann.

---

* Vgl. A. Güntherschulze, Elektrische Gleichrichter und Ventile. Berlin, Springer, 1929.

** Zuerst in „Über das Verhalten der Isolierstoffe auf Grund adsorbierter Ionen", ZS. f. Fernmeldetechn. **8**, 162, 1927.

*** ZS. f. techn. Phys. **10**, 288, 1929.

**** Abhängigkeit des Widerstandes isolierender und anderer Stoffe von der Spannung und Frequenz und ihre Folgeerscheinungen. Experimenteller Nachweis von Raumladungen, ZS. f. techn. Phys. **10**, 82, 1929.

† Diss. Hannover 1928, Ann. d. Phys. **86**, 12, 1928.

†† Vgl. Fußnote ****; wegen der Grundvorstellungen vgl. auch ZS. f. Phys. **56**, 446, 1929.

Es sei zunächst die einfachste Anordnung betrachtet, eine Schichtenfolge aus zwei Schichten, von denen die eine (1) Ionenadsorption zeigt, die andere (2) nicht. Sie seien zwischen planparallelen Elektroden, an denen die Spannung U liegt, in einen Stromkreis eingeschaltet.

Bezeichnungen: Es bedeuten F die Querschnittsfläche der beiden Schichten, d_1, d_2 die Dicken der beiden Schichten, ϱ_1, ϱ_2 die spezifischen

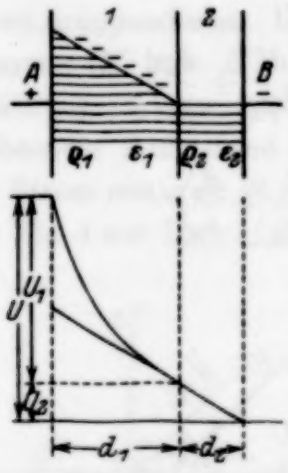


Fig. 1.

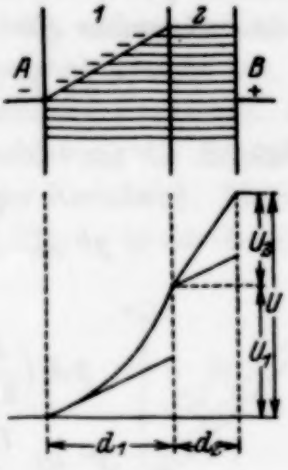


Fig. 2.

Widerstände der beiden Schichten*, ε_1, ε_2 die Dielektrizitätskonstanten der beiden Schichten, β den Kraftfluß der „Grenzionen" in der Raumeinheit.

Die Grenzionen seien *negativ* angenommen.

1. Grenzfall. Die Ergänzungsionen seien vollständig entfernt, nur die räumlich verteilten Grenzionen vorhanden; relativ hohe Spannung.

a) Elektrode A positiv (Fig. 1). Für die Schicht (1) gilt dann wie früher:

$$U_1 = J' R_1 + \frac{\beta}{2\varepsilon_1} d_1^2 \qquad R_1 = \frac{\varrho_1 d_1}{F}.$$

Um die Gesamtspannung U zu erhalten, ist zu U_1 noch die Ohmsche Spannung an der Schicht (2) zu addieren.

$$U_2 = J' . R_2 = \frac{J' \varrho_2 d_2}{F},$$

da der Widerstand R_2 der Schicht (1) vorgeschaltet ist. Also ist

$$U = J' (R_1 + R_2) + \frac{\beta}{2\varepsilon_1} d_1^2,$$

woraus folgt:

$$J' = \frac{U - \frac{\beta}{2\varepsilon_1} d_1^2}{R_1 + R_2}. \tag{1}$$

* ϱ_1 bedeutet hier einen *Mittelwert*, siehe eine spätere Arbeit.

Setzen wir wieder $\frac{\beta}{2\varepsilon_1} d_1^2 = E' =$ Gegenspannung und $R_1 + R_2 = R$ = Gesamtwiderstand, so folgt

$$J' = \frac{U - E'}{R} = \frac{U}{R} - K'. \tag{2}$$

b) Elektrode A negativ (Fig. 2). In diesem Falle haben die Feldlinien auch die Schicht (2) zu durchdringen, wozu eine weitere Teilspannung notwendig ist. Nunmehr gilt

$$U = J'' \cdot R + \beta d_1 \left(\frac{d_1}{2\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}\right).$$

Hieraus folgt

$$J'' = \frac{U - \beta d_1 \left(\frac{d_1}{2\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}\right)}{R} \tag{3}$$

oder mit

$$\beta d_1 \left(\frac{d_1}{2\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}\right) = E''$$

$$J'' = \frac{U - E''}{R} = \frac{U}{R} - K''. \tag{4}$$

Da nun $E'' > E'$, so ist $J' > J''$, d. h. bei gleicher Elektrodenspannung U ist der Strom J' bei der Stromrichtung $A - B$ größer als der Strom J'' bei umgekehrter Stromrichtung (Fig. 3).

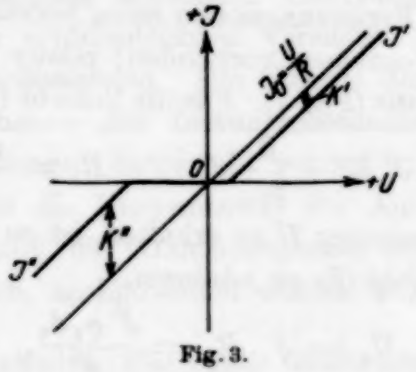


Fig. 3.

2. Grenzfall. Das Spannungsgefälle in der Schicht (1) sei so klein, daß die Ergänzungsionen nicht entfernt werden. Dann sind nur die Ohmschen Spannungen vorhanden, und es ist

$$J'_0 = J''_0 = \frac{U}{R}. \tag{5}$$

3. Übergangsfall. Die Elektrodenspannung werde stetig gesteigert, so daß die Grenze, bei der eine Abwanderung der Ergänzungsionen einsetzt,

überschritten wird. Je nachdem, ob es sich hierbei um eine lineare Verschiebung mit Ionenausscheidung oder um eine elastische Zusammendrückung der Ergänzungsionen handelt, wird die Funktion $J = f(U)$ anders gestaltet sein.

Im ersten Falle (konstanter, d. h. von der Verschiebung unabhängiger Widerstand für die Ergänzungsionen) dient die über die Ohmsche Spannung hinausgehende Teilspannung lediglich dazu, die sich ausbildende Gegenspannung zu kompensieren. Der Strom bleibt so lange konstant, bis die Gegenspannung (E' bzw. E'') ihren Maximalwert erreicht hat, dann folgt er der Beziehung (2) bzw. (4) (1. Grundform der Kennlinie). Im anderen Falle (wachsender Widerstand bei der Verschiebung der Ergänzungsionen) nimmt der Strom stetig zu (2. Grundform der Kennlinie). Die Verhältnisse sind in der Fig. 4 zur Darstellung gebracht; Fig. 4a (o—a—b—c) entspricht

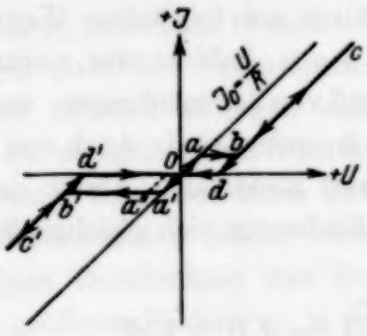


Fig. 4a.

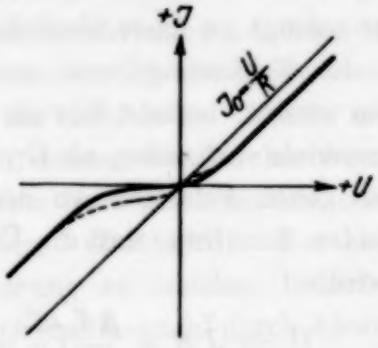


Fig. 4b.

dem ersten Falle, Fig. 4b dem anderen, wobei noch die Annahme gemacht ist, daß bereits bei dem geringsten Spannungsgefälle eine Verschiebung der Ergänzungsionen einsetzt (erster Anstieg der Stromstärke wie bei Fig. 4a fehlt).

Ist bei der ersten Grundform der Widerstand gegenüber der Ionenverschiebung zum Teil auch elastischer Natur, so geht die gebrochene Linie o—a—b—c in eine Kurve über (gestrichelte Kurve, Fig. 4b).

§ 3. Modifikationen. 1. Grundform. a) Da die Leitung der Schichten elektrolytischer Natur ist, ist mit der Erscheinung der Polarisationsspannung (= Gegenspannung) bei kleinen Elektrodenspannungen zu rechnen. Diese wirkt sich dahin aus, daß die Stromspannungskennlinie (2. Grenzfall) nicht aus dem Nullpunkt entspringt (a'' an Stelle von a', Fig. 4a).

b) Die Vorgänge sind mit Trägheit behaftet; infolgedessen werden sich die Kennlinienteile nicht sprunghaft aneinanderschließen, sondern stetig ineinander übergehen.

c) Wird die Spannung (U) über die Grenze gesteigert, wo die Gegenspannung (E) sich vollständig ausgebildet hat, und darauf erniedrigt, so geht die Kennlinie $J = f(U)$ geradlinig bis auf die Abszissenachse ($J = 0$) herunter. Denn die meisten Ergänzungsionen kehren nicht eher in die Schicht zurück, bis die Feldrichtung sich umkehrt. Die Folge ist, daß die Kennlinie eine Schleife durchläuft: o—a—b—c, c—d—o.

2. Grundform. Wie früher sei gesetzt:

$$E_z = E'(1 - e^{-\delta U}),$$

wobei $\delta = k/E'$ und k eine Zahl < 1 ist, die als charakteristisch für den Stoff der Schicht anzusehen ist.

Somit ergibt sich

$$J' = \frac{U - E'(1 - e^{-\delta U})}{R}. \tag{6}$$

Man gelangt zu einer ähnlichen Funktion auf folgendem Wege:

Da die Ergänzungsionen nach der einen Schichtseite zusammengeschoben werden, besteht hier ein *Überschuß* von Ionenladungen, und zwar sind ebensoviele vorhanden, als Grenzionen freigelegt sind. Auch von diesen Ladungen gehen Feldlinien zu der nächsten Elektrode. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Überschußladungen sich gleichmäßig verteilen, wird

$$U = J R + \frac{\beta d'}{\varepsilon}\left(\frac{d'}{2} + \frac{d - d'}{2}\right) = J R + k' d'.$$

Da $\beta d'^2/2\varepsilon$ einer Spannung entspricht, so kann d' proportional der Wurzel aus einer Spannung gesetzt werden; damit wird

$$U = J R + k\sqrt{U}$$

und

$$J' = \frac{U - k\sqrt{U}}{R}. \tag{7}$$

Die beiden Beziehungen (6) und (7) stellen Annäherungen an die wirklichen Verhältnisse dar, die zweifellos wesentlich komplizierter sind. Die Abweichungen von den genauen Beziehungen scheinen aber von untergeordneter Bedeutung zu sein, wie die Erfahrung gezeigt hat.

Andererseits würde die Ableitung der genauen Beziehungen noch weitere Kenntnisse der inneren Vorgänge erfordern, die noch ausstehen; sie durch „passende" Annahmen zu ersetzen, wäre vorläufig zwecklos.

Liegt eine solche Schicht im Wechselstromkreis, so wird die Kennlinie *ohne* Schleifenbildung durchlaufen, sofern keine elastische Nachwirkung

vorhanden ist. Je kleiner die Frequenz ist, desto weniger sind Kennlinienschleifen zu erwarten.

§ 4. Durchschlag der Schicht. Wird die Spannung an der Schicht stetig erhöht, so kann der Fall eintreten, daß auch die Grenzionen, an denen ja ebenfalls Feldkräfte zerren, in Bewegung geraten. Dies wird mit einer gewissen Plötzlichkeit eintreten, sobald ein *Schwellwert* der Feldstärke überschritten wird. Diese schlagartige Erscheinung ist vom Verfasser als Ursache des *elektrischen Durchschlags* angesehen worden. (Der Stoff wirkt wie ein Maximalspannungsrelais*.)

Es ist hier zu untersuchen, wie sich beim Eintreten einer solchen Erscheinung die Kennlinie verändert. Bei *dicken* Schichten hat das Abreißen der Grenzionen katastrophale Folgen: Erwärmung, Gasbildung, Zerstörung des Stoffes. Der Stoff bzw. der sich bildende Gaskanal wird leitend, der Widerstand des Stoffes erscheint bleibend zu Null geworden. Bei *dünnen* Schichten brauchen diese Folgeerscheinungen infolge der relativ geringen Zahl der Ionen keineswegs einzutreten; die Grenzionen reißen lediglich ab und bewegen sich nach der Elektrode. Hierin wird auch einer der wesentlichsten Gründe gesehen, warum die Durchschlagspannung isolierender Schichten beim Unterschreiten einer gewissen Dicke zu relativ so außerordentlich hohen Werten ansteigt (Joffé**). Um einen vollständigen Durchschlag mit Durchlöcherung zu erzielen, bedarf es einer um so größeren Feldstärke, je mehr die Grenzionenzahl durch Abwanderung vermindert worden ist. Im vorliegenden Falle ist die einzige Folge die, daß die von ihnen hervorgerufene Gegenspannung verschwindet und nur die Ohmsche Spannung bleibt, d. h. die Kennlinie wird zu einer Geraden durch den Ursprung. Bei Abnahme der Spannung überwiegen bei einem zweiten Schwellwert die Adsorptionskräfte wieder, es stellen sich wieder Grenzionen ein, und die Gegenspannung bildet sich wieder aus. Da der Vorgang Zeit und Energie braucht, fällt der zweite Schwellwert nicht mit dem ersten zusammen, was Schleifenbildung der Kennlinie zur Folge hat (Fig. 5).

Je nachdem, in welchem Kurventeil der beiden Grundformen die Schwellwerte erreicht werden, ergeben sich die mannigfachsten Schleifenbilder. Der zweite Schwellwert kann auch im anderen Quadranten liegen (Fig. 6). Bei Unsymmetrie der Anordnung wird die Zahl der möglichen Formen noch vermehrt.

---

* Vgl. Fußnote **, S. 582.

** Public. fr. the Massachusetts Inst. of Techn. **62**, 1927; Phys. ZS. **28**, 911 1927, Nr. 24.

§ 5. Unsymmetrie, bedingt durch verschiedene Größe der Elektroden. Die Ursache der Detektorwirkung wurde im vorigen Paragraphen darin erkannt, daß außer der Schicht mit Ionenadsorption eine solche ohne diese Erscheinung vorhanden ist. (Von der Möglichkeit, mit symmetrischen Anordnungen durch Anlegung von *Vorspannungen* Detektorwirkungen zu erzielen, sei abgesehen.) Im folgenden wird sich zeigen, daß auch bei nur einer Schicht (mit Ionenadsorption), aber mit ungleich großen Elektroden eine Detektorwirkung erzielt wird.

Es sei ausgegangen von der Anordnung: zwei konzentrische Kugelelektroden mit den Radien r_1 bzw. r_2 ($r_1 < r_2$). Zwischen ihnen befindet

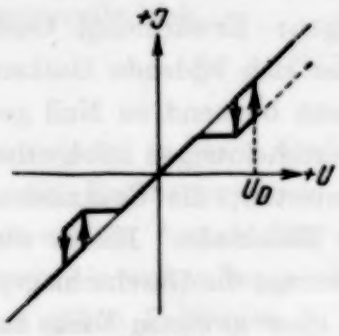


Fig. 5.

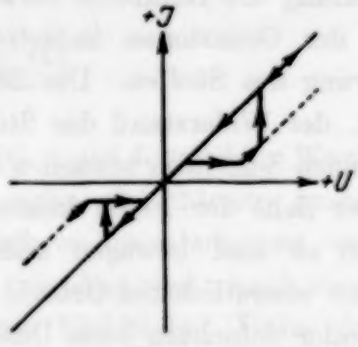


Fig. 6.

sich die wirksame Schicht ($d = r_2 - r_1$). Die Grenzionen seien wieder negativ.

a) Äußere Elektrode (r_2) *positiv*, alle Ergänzungsionen entfernt. Der Kraftfluß von den Grenzionenladungen nimmt nach außen zu. Von einer Schicht zwischen den Radien r_1 und x geht der Kraftfluß aus:

$$\beta \cdot \frac{4\pi}{3}(x^3 - r_1^3) \cdot$$

Er ruft auf dem Wege dx vom Querschnitt

$$F = 4\pi x^2$$

die Spannung hervor:

$$dU' = \beta \frac{4\pi}{3}(x^3 - r_1^3)\frac{dx}{\varepsilon \cdot 4\pi x^2},$$

$$dU' = \frac{\beta}{3\varepsilon}\left(x - \frac{r_1^3}{x^2}\right)dx.$$

Damit wird die Spannung

$$U' = \frac{\beta}{3\varepsilon}\int_{x=r_1}^{x=r_2}\left(x - \frac{r_1^3}{x^2}\right)dx = \frac{\beta}{3\varepsilon}\left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{2} + \frac{r_1^3}{r_2 - r_1}\right).$$

Für $r_1 \ll r_2$ kann r_1^2 gegen r_2^2 vernachlässigt und $r_2 = d$ = Schichtdicke gesetzt werden.

Somit wird

$$U' = \frac{\beta}{6\varepsilon} d^2.$$

Außerdem ist noch die Ohmsche Spannung $J' \cdot R$ (mit R = Schichtwiderstand) vorhanden; also ergibt sich die Gesamtspannung

$$U = J'R + \frac{\beta}{6\varepsilon} d^2 = J'R + E'$$

und

$$J' = \frac{U - E'}{R}.$$

b) *Innere Elektrode* (r_1) *positiv*. Der Kraftfluß von den Grenzionenladungen nimmt nach innen zu.

In diesem Falle ergibt sich

$$U'' = \frac{\beta}{3\varepsilon}\left(\frac{r_2^3}{r_1} + \frac{r_1^2 - 3r_2^2}{2}\right) = E''.$$

Für $r_1 \ll r_2$ wird U'' sehr groß, im Grenzfall ($r_1 = 0$) $U'' = \infty$.

Damit wird der Strom

$$J'' = \frac{U - E''}{R}$$

sehr klein, im Grenzfall = Null.

Ein ähnlicher Unterschied der Stromstärken J' und J'' bei gleicher, aber gewendeter Spannung U ergibt sich bei konzentrischen Zylinderelektroden. Es ist daher berechtigt, diese Eigentümlichkeit allen Anordnungen zuzuschreiben, deren Elektroden sich in der Größe stark voneinander unterscheiden. Hierzu gehört die Anordnung: ebene Elektrode, ebene Schicht, darauf Spitzenelektrode. Voraussetzung ist jedoch, daß die Schicht relativ dick ist. Die Anordnung nähert sich immer mehr der Symmetrie, je dünner die Schicht wird. Sind sehr viele Spitzen oder Schneiden nebeneinander vorhanden, d. h. besteht die andere Elektrode aus einer Platte mit gerauhter Oberfläche, so geht die Anordnung in die zuerst betrachtete über: anliegende Elektrode, wirksame Schicht, „Sperrschicht", Elektrode. Der Stoff der Sperrschicht ist in diesem Falle Luft. Wohl gibt es in der Luft (allgemein bei Gasen) stets überschüssige Raumladungen; sie spielen sogar bei den Durchschlagserscheinungen eine entscheidende Rolle. Gegenüber der festen Schicht kann aber die Luftschicht als ladungsfrei angesehen werden, solange kein Glimmen auftritt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß für das Auftreten einer Detektorwirkung nicht unbedingt Schichten mit *sprunghafter* Änderung der Eigenschaften notwendig sind. Es kann auch eine einzige Schicht mit gleich großen Elektroden genügen, wenn die Ionenadsorption etwa infolge Strukturänderung nach einer Elektrode hin *stetig* abnimmt. Eine solche Schicht ließe sich z. B. durch Sedimentation aus einer Suspension von Teilchen verschiedenen Zerteilungsgrades entstanden denken.

§ 6. Vergleich mit Meßergebnissen. Untersuchungsergebnisse über Detektorwirkung liegen in großer Zahl vor. Soweit Verfasser feststellen konnte, hat sich in jüngster Zeit hauptsächlich W. Kallmeyer (im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Hannover) eingehend mit dem Problem befaßt. Die Arbeit bezieht sich sowohl auf Kristalldetektoren als auch auf die weniger bekannten Metalldetektoren. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe eines besonders zu dem Zweck zusammengestellten

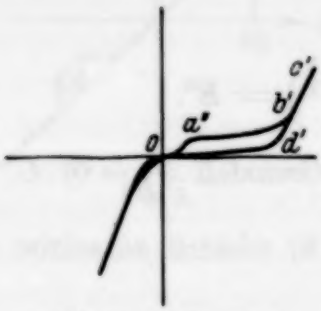


Fig. 7. ZnO — Te.

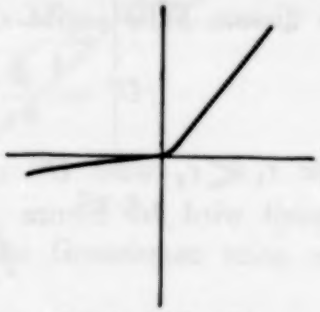


Fig. 8. PbS — Cu.

Apparates erhalten, der die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung (Wechselspannung von 50 Hertz) selbsttätig aufzeichnet (Kennlinienschreiber). Hierdurch sind auch solche Vorgänge erfaßt worden, die sich sonst der Beobachtung entzogen hätten, die aber für die Deutung sehr wesentlich sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit seien daher in erster Linie herangezogen. [Sie werden mit (K.) gekennzeichnet.]

1. Die Kennlinienformen. a) 1. Grundform. Die Merkmale dieser Form finden sich in Fig. 7 [Fig. 8 (K.)], die sich auf eine Anordnung bezieht: Elektrode, in gutleitendem Kontakt mit ZnO, darauf lose Elektrode aus Tellur. Sperrichtung ist (+) ZnO — Te (—). Gegenüber der theoretischen Fig. 4a liegen die Kurvenstücke der sperrenden und durchlässigen Richtungen gerade in entgegengesetzten Quadranten. Dies ist jedoch nur Sache der Übereinkunft; man könnte die Fig. 7 um 180° drehen, wobei dann zu schreiben wäre (+) Te — ZnO (—). Man erkennt die Übereinstimmung der wesentlichen Punkte (die gleichlautend bezeichnet sind) mit denen der theoretischen Kennlinie. Die den höheren (negativen und positiven)

Spannungen entsprechenden Kennlinienstücke laufen streng parallel. Daß die Stromstärke zwischen den Punkten a' bzw. a'' und b' leicht ansteigt, kann darauf zurückgeführt werden, daß die Bedingung des konstanten Verschiebewiderstandes (§ 2, 3) nicht vollständig erfüllt ist. Überhaupt wird eine scharfe Trennung der beiden Grundformen, die als Grenzfälle zu denken sind, kaum möglich sein.

b) *2. Grundform.* Die in Fig. 8 [Fig. 10 (K.)] wiedergegebene Kennlinie, die sich auf PbS — Cu bezieht, kann als die für die meisten Kontaktdetektoren typische Form angesehen werden. Sie gilt auch für den Kupferoxydul-Gleichrichter. In der Sperrichtung ist der Verlauf der Kennlinie leider bei zu niedrigen Spannungen abgebrochen worden (möglicherweise, weil sich bereits vorher sekundäre zerstörende Einflüsse mechanischer Art bemerkbar machen). Die Schleifenbildung fehlt, jedenfalls bei 50 Hertz, kann aber bei Hochfrequenz merklich werden (elastische Nachwirkung).

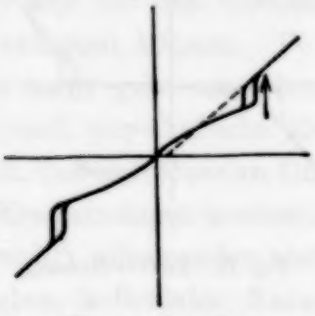


Fig. 9. Te — Fe.

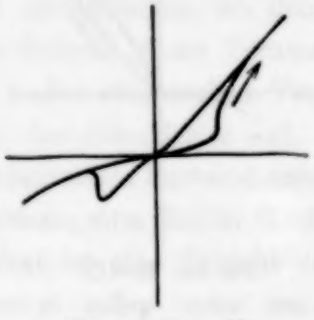


Fig. 10. Te — Al.

2. Die Schleifenbildung der Kennlinie infolge Grenzionenablösung (kurz mit Durchschlag bezeichnet). Hier sei zunächst die Fig. 9 [Te—Fe, Fig. 4 (K.)] herangezogen, die alle Merkmale der theoretischen Ableitung (vgl. Fig. 5) zeigt. Die Kennlinie ist symmetrisch, also ist keine Sperrschicht vorhanden. Das höheren Spannungen entsprechende Kennlinienstück geht nahezu durch den Ursprung, d. h. die Gegenspannung fehlt infolge der Ablösung der Grenzionen.

Die nächste Fig. 10 [Te—Al, Fig. 5 (K.)] zeigt den Fall, wo der zweite Schwellwert in den anderen Quadranten fällt (vgl. Fig. 6).

Es besteht sicher auch bei der zweiten Grundform die Möglichkeit des Durchschlags. Man kann sich hierbei gut vorstellen, daß auch die Grenzionen elastisch verdrängt werden und bei Rückgang der Spannung stetig, jedoch mit Nachwirkung, zurückkehren. Das ergibt ellipsenähnliche Schleifen.

In Fig. 11 [Si—C, Fig. 12 (K.)] ist ein solcher Fall dargestellt. Auf der Sperrseite fehlt diese Erscheinung. Der Grund hierfür liegt auf der

Hand: der Hauptteil der Spannung liegt an der Sperrschicht, an der wirksamen Schicht wird daher die Durchschlagsspannung nicht erreicht.

Besteht die wirksame Schicht aus zwei verschiedenen Schichten, deren eine eine geringere Durchschlagsfestigkeit besitzt als die andere, so springt die Kennlinie beim Durchschlag auf eine Gerade, die nicht durch den Ursprung geht, sondern die die Abszissenachse bei einem der Gegenspannung der nicht durchschlagenen Schicht entsprechenden Wert schneidet. Beispiel: Fig. 12 [Fig. 3 (K.), ZnO-Messing].

§ 7. Wirksame Schicht und Sperrschicht. Wenn die Schichten (wirksame Schicht bzw. Sperrschicht) lediglich hypothetischer Art wären, so könnte schon aus dem guten Übereinstimmen der Meßergebnisse und der theoretischen Erwartung auf ihre Realität geschlossen werden. Aber es

Fig. 11. Si — C.

Fig. 12. ZnO — Messing.

liegen hinreichende experimentelle Untersuchungen vor, die unmittelbar die Existenz der Schichten nachweisen.

Die wirksame Schicht. Kallmeyer hat zu seinen Versuchen an Metallkontakten ein besonderes Mikrometer benutzt, das die Einstellung kleinster Kontaktabstände bis zu Bruchteilen eines mμ gestattet. Das Verhalten des Kontaktes bei Änderung des Abstandes wird durch das Vorhandensein einer wirksamen Schicht erklärt. Bei wachsendem Kontaktdruck wird z. B. die Schicht in die Kontaktflächen eingedrückt, wobei die Kennlinie in die der reinen Ohmschen übergeht. Der Vorgang verläuft zum Teil stetig oder sprunghaft, ist zum Teil umkehrbar oder nicht, je nach der Beschaffenheit der Schicht.

Bei den elektrolytischen und den Kupferoxydulgleichrichtern ist das Vorhandensein einer wirksamen Schicht keine Frage, dagegen ist es strittig, ob auch bei den Detektorkristallen eine solche Schicht existiert. Kallmeyer schließt aus Vakuumversuchen, daß sie vorhanden ist. Allerdings beziehen sich die Versuche nur auf Si—Cu und Si—W. Bei anderen Stoffen ist es nicht ausgeschlossen, daß diese selbst die wirksame Schicht bilden. Verfasser

hat z. B. an Speckstein, Schiefer, Marmor* und Seife** von großer Dicke die Spannungsverteilung gemessen und gefunden, daß sich das Spannungsgefälle auf eine sehr dünne Schicht an einer der Elektroden konzentriert. In der Tat hat auch W. Kramer*** an den gleichen Stoffen eine Gleichrichtwirkung festgestellt, die ganz ähnlich derjenigen bei den Detektorkristallen ist.

Es bleibt die Frage nach der Entstehung der wirksamen Schicht. Offenbar ist ein Rückschluß vom elektrolytischen bzw. Kupferoxydulgleichrichter auf andere Fälle möglich. Wird bei diesen die Schicht künstlich hervorgerufen, so bildet sie sich z. B. bei den Metallen der Kontakte selbsttätig. In erster Linie spielt hierbei wohl die Oxydation eine Rolle, aber auch Reaktionen, wie zwischen Silber und Schwefelwasserstoff, und ähnliche können an der Bildung der Schicht beteiligt sein. Es kommt auch weniger auf die stoffliche Natur als auf die *Struktur* der Schicht an. Die Theorie gründet sich auf das Vorhandensein innerer Grenzflächen, an denen sich Ionen anlagern können. Daß die wirksame Schicht diese Voraussetzung erfüllen kann, geht aus folgendem hervor. Außer chemischen Vorgängen treten auch physikalische Erscheinungen an der Oberfläche auf. Es ist bekannt, daß sich Gase an Oberflächen in verdichtetem Zustand anreichern. Beide Erscheinungen werden sich zum Teil fördern, zum Teil in Wettbewerb (Stickstoff!) miteinander treten. Das Resultat ist eine Schicht von ausgesprochen kolloidaler Natur, d. h. sie besitzt *zellen-* oder *wabenartige Struktur* mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften, so wie aus den Versuchen von Kallmeyer abzuleiten ist. Diese Vorstellung wird noch durch die Erfahrung genährt, daß die Gasanlagerung z. B. am Elektrodenmetall in Gasentladungsgefäßen nur durch hohe Temperatur zu beseitigen ist. Denn die in den Zellen der Schicht eingeschlossenen Gase müssen erst ihre Zellen sprengen, bevor sie entweichen können. Hierdurch erklärt sich auch z. B. die Erscheinung, daß beim Evakuieren der Elektronenröhren *plötzlich* größere Gasmengen auftreten, die unter Umständen zur Zerstörung durch Gasentladungen führen können.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Oxyde, Sulfide bei ihrer Darstellung an sich häufig ganz oder teilweise in kolloidaler Form auftreten, wie z. B. Kupferoxydul. Diese Tatsache führt auf eine Erklärung der

---

* ZS. f. Fernmeldetechn. **10**, 49, 1929.

** Vgl. eine spätere Arbeit.

*** W. Kramer, Die Gleichrichtwirkung des sogenannten elektrostatischen Relais und die Erklärung der Wirkungsweise der Kontaktdetektoren, ZS. f. Phys. **27**, 74, 1924.

folgenden Befunde. Wird ein Detektorkristall im *Vakuum* zerbrochen oder geschabt, so fehlt die Voraussetzung für den oben beschriebenen Bildungsvorgang der wirksamen Schicht. Dennoch bleibt die Detektorwirkung bestehen. Kallmeyer weist darauf hin, daß vielleicht die im Innern des Stoffes okkludierten Gase, die an die Oberfläche treten, für die Bildung der Schicht verantwortlich zu machen seien. Daß in festen Körpern mit dem Vorhandensein von Gasen zu rechnen ist, unterliegt keinem Zweifel. Daß sich aber die Reaktion mit den Bruchflächen, wenn überhaupt, so schnell vollzieht, wie aus den Versuchen hervorgeht, ist wenig wahrscheinlich.

Dagegen bietet folgende Erklärung keine Schwierigkeiten. Da bei der Entstehung bzw. festen Ausscheidung eines Oxyds oder überhaupt eines Stoffes die *Möglichkeit* besteht, daß je nach den Umständen die kristallische oder kolloidale Form entsteht (es sei an das anschauliche Beispiel des Kochsalzes erinnert), so besteht auch die mehr oder weniger große *Wahrscheinlichkeit*, daß stets *beide* Formen vorhanden sind. So ist es denkbar, daß sich selbst bei ausgesprochenen Kristallen in den Spaltenräumen der gleiche Stoff in kolloidaler Form vorfindet.

Das braucht sich weder chemisch noch unmittelbar optisch bemerkbar zu machen. (Daneben können naturgemäß noch Fremdstoffe — feste, flüssige oder gasförmige — vorkommen.) Darwin* hat wohl als erster erkannt, daß bei den wirklichen Kristallen Unvollkommenheiten (röntgenoptisch) festzustellen sind, die auf einen „mosaikartigen" Bau schließen lassen. Ganz besonders hat sich Smekal** mit der Deutung der Kristalleigenschaften befaßt, die nicht durch die Gittertheorie erklärt werden können. Die „Lockerstellentheorie" besagt, daß in den Realkristallen (in Gegenüberstellung zu den Idealkristallen) hohlraumartige Stellen vorhanden sind. Die in den Hohlraum hineinragenden Eck- und Kantenbausteine der Kristalle weisen andere Eigenschaften auf als die im regulären Gitterverband angeordneten; sie sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre Elektronen „lockerer" gebunden sind. Auf Grund dieser wohlbegründeten Voraussetzungen gelingt es, das Verhalten der Kristalle weitreichender zu deuten, als es die reine Gittertheorie vermag.

Die Detektoreigenschaft eines Kristalls führt nun auf den Gedanken, den Aufbau der realen Kristalle nach folgendem Schema anzunehmen. Ein Realkristall ist vergleichbar einem Bauwerk, das aus gleichgestalteten Bausteinen zusammengesetzt ist. Den Mörtel bildet *derselbe* Stoff, jedoch

---

* C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315, 675, 1914; **43**, 800, 1922.

** Von den zahlreichen Arbeiten von A. Smekal sei der Vortrag auf dem Kongreß zu Como (1927) zitiert: Über den Aufbau der Realkristalle.

in *kolloidaler* Verteilung, wobei je nach den Umständen die Mutterflüssigkeit oder auch Gas die dispergierende Phase ist. Das Entstehen einer solchen Struktur aus abwechselnd kristallinischen und kolloidalen Baustoffen ist, rein phänomenologisch betrachtet, nicht unverständlich.

Offenbar handelt es sich hier um einen Bildungsvorgang, der, wie vieles Naturgeschehen, rhythmisch abläuft. Es sei in diesem Zusammenhang an die Liesegangschen Figuren erinnert, bei denen durch das Zusammenspiel atomdisperser und kolloidaler Stoffe gesetzmäßig aufgebaute Strukturen entstehen. Freilich liegen die Bildungsgesetze selbst noch recht im Dunkeln, und es wird noch vieler Forschungsarbeit bedürfen, um sie klarzulegen.

(Bemerkung: Andere feste Stoffe ähneln mehr den Bauwerken aus Beton: sie sind aus unregelmäßigen, ungleich großen Bausteinen zusammengesetzt, die aber ebenfalls durch Mörtelsubstanzen verkittet sind.)

Soweit sich übersehen läßt, ergeben sich aus dem vorgestellten Aufbau der Realkristalle keine Widersprüche hinsichtlich ihrer übrigen Eigenschaften, vielmehr erscheinen manche noch besser deutbar als bisher (z. B. ihre Plastizität). Hier ist nicht der Ort, näher darauf einzugehen.

Wird ein solcher Kristall zerbrochen, so ist bereits auf der Spaltfläche eine kolloidale Schicht mit allen Eigentümlichkeiten der wirksamen Schicht vorhanden. Hierauf deutet auch der Befund hin, daß sich auf den Spaltflächen manchmal die Farben dünner Schichten zeigen. Im übrigen verhält sich der Detektorkristall wie ein Metall (Elektronenleiter).

Die Sperrschicht. Fast sämtliche Erklärungsversuche, die sich auf den Kupferoxydulgleichrichter beziehen, gehen von der Annahme einer Sperrschicht von sehr geringer Dicke aus. W. Schottky und W. Deutschmann* haben in sehr interessanter Weise den experimentellen Nachweis erbracht, daß eine solche Schicht existiert. Eine Sperrschicht verleiht der Anordnung kapazitive Eigenschaften, diese muß sich also gegenüber Wechselstrom wie ein mit Verlust behafteter Kondensator verhalten. In der Tat ergeben Widerstandsmessungen an einer Kupferoxydulschicht bei verschiedenen Frequenzen, Temperaturen und Vorspannungen reelle und imaginäre Teilwiderstände. Zusammengehörige Werte wurden in einem rechtwinkligen Koordinatensystem eingetragen, wobei der reelle Anteil auf der Abszissenachse, der imaginäre auf der Ordinatenachse abgegriffen wurde. Die Meßpunkte, die derselben Temperatur und Vorspannung, aber verschiedenen Frequenzen entsprechen, liegen auf Halbkreisen, deren

* Vgl. Fußnote S. 581.

Mittelpunkt auf der reellen Achse in einem Abstand > Radius vom Ursprung liegt. Hiernach verhält sich die Anordnung wie ein Wechselstromkreis nach einem der beiden folgenden Schemata: 1. Widerstand R_1 in Reihe mit einem Kondensator C, dem ein Widerstand R_2 parallel liegt, oder 2. Widerstand R_1', dem eine Reihenschaltung von Kondensator C' und Widerstand R_2' parallel liegt.

Zunächst ist damit das Vorhandensein einer Sperrschicht sicher nachgewiesen; ferner ist durch Sondenmessung festgestellt, daß sie zwischen Mutterkupfer und Oxydul liegt. Die auf Grund der Ersatzschaltungen aus den Messungen abgeleiteten Widerstände und Kapazitäten zeigen eine Abhängigkeit von der Vorspannung und Temperatur. Sie sind wohl mehr im Sinne von *scheinbaren* Widerständen und Kapazitäten aufzufassen, wie sie vom Verfasser früher behandelt worden sind. Da noch weitere Untersuchungsergebnisse in Aussicht gestellt sind, sei hierauf vorderhand nicht eingegangen.

Die Ausbildung der Sperrschicht im vorliegenden und in ähnlichen Fällen kann auf die Natur der wirksamen Schicht als kolloidalen Gebildes von Haut- oder Filmstruktur zurückgeführt werden. Vielfach kann das Abblättern von Oxydschichten (Rost, Hammerschlag) von der Metalloberfläche beobachtet werden. Offenbar spielen dabei Schrumpf- oder Stauchvorgänge in der Schicht eine Rolle, die ihrerseits auf Kräfte (Oberflächenspannung, Wärmedehnung) schließen lassen.

In anderen Fällen kann die wirksame Schicht stetig in die Sperrschicht übergehen, indem nach außen hin der Anteil des Oxyds kleiner, der Gasgehalt größer wird.

Als Stoff der Sperrschicht ist demnach Luft bzw. Gas anzusehen. Ein anschauliches Versuchsergebnis in dieser Hinsicht hat Kramer* mit einer Achatplatte genommen. Die Platte war einerseits gut leitend versilbert, andererseits optisch plan geschliffen. Das Gleichrichtverhältnis (Stromstärke in Leitrichtung zu der in Sperrichtung) erwies sich um so größer, je *rauher* die Oberfläche der aufgelegten Elektrode war. Der Unterschied zwischen einer optisch plan geschliffenen und polierten Stahlplatte und einer mit Schmirgelpulver behandelten Platte war etwa wie 1 : 10. Dies entspricht der Theorie [Gleichung (3)], wonach J'' um so kleiner wird, je größer d_2 = Dicke der Sperrschicht ist und je kleiner ε_2 = DK ist (hier $\varepsilon_2 = 1$ für Luft).

Verfasser hat Versuche angestellt, bei denen unter Führung der Theorie solche Stoffschichtenfolgen in einen Stromkreis eingeschaltet wurden,

* Vgl. Fußnote ***, S. 593.

die einen Polaritätseffekt erwarten ließen. Es wurden z. B. Papierschichten verschiedener Tränkung (z. B. mit Seifenlösung) verwendet; über die Ergebnisse wird demnächst in einer besonderen Arbeit berichtet werden.

Zusammenfassung. Auf Grund der Theorie der Ionenadsorption an inneren Grenzflächen, die zur Deutung des allgemeinen Verhaltens der Isolierstoffe und Halbleiter aufgestellt worden ist, wird in vorliegender Arbeit im besonderen der Mechanismus der Polaritätseffekte erklärt. Es ergibt sich, daß die — nicht ad hoc konstruierte — Theorie nicht nur den groben Zügen der Erscheinungen, sondern auch ihren Feinheiten gerecht wird. Darüber hinaus werden tiefere Einsichten in die Natur des elektrischen Durchschlages gewonnen. Schließlich ergeben sich einige Hinweise auf den Bau der Real- bzw. Detektorkristalle.

Tsingtau, Juli 1930.

Neue Methode der radioaktiven Untersuchung pulverisierter Substanzen.

Von **W. Šebesta** in Příbram.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. November 1930.)

Die durch ihre große Empfindlichkeit ausgezeichnete α-Strahlenmethode läßt sich in einfacher Weise zu einer einwandfreien quantitativen Meßmethode ausbilden dadurch, daß man der untersuchten pulverisierten Substanz eine geringe pulverisierte Menge eines geeigneten Normalpräparats beimischt und die dadurch hervorgerufene Veränderung der erzeugten Gasleitfähigkeit im α-Strahlkondensator mißt (Mischmethode).

Unter den drei prinzipiell verschiedenen Methoden der radioaktiven Gehaltsbestimmung, der Emanations-, der γ-Strahlen- und der α-Strahlenmethode, zeichnet sich die Emanationsmethode, die unschwer sowohl auf die Radium- als auf die Thoremanation anwendbar ist, dadurch aus, daß sie einerseits größte Empfindlichkeit besitzt und andererseits quantitativ völlig einwandfreie Ergebnisse zu liefern vermag. Die Anwendung der Methode ist aber bisweilen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, falls ein Aufschließen des Präparats zum Zweck restloser Entfernung der gebildeten Emanation erforderlich wird*.

Diese Schwierigkeiten fallen bei der γ-Strahlenmethode weg. Jedoch ist deren Empfindlichkeit naturgemäß eine erheblich geringere, wenn es auch in letzter Zeit gelungen ist, in dieser Hinsicht erhebliche Fortschritte zu erzielen**.

Die α-Strahlenmethode teilt mit der vorgenannten Methode den Vorzug der Einfachheit ihrer Anwendung, während sie dieselbe an Empfindlichkeit wesentlich übertrifft. Sie erfreut sich daher seit langem hoher Wertschätzung. Die meisten der mit ihr erhaltenen Ergebnisse, die in der Literatur bekannt geworden sind, sind aber als nur wenig quantitativ gesichert zu betrachten, da die Methode nur bei ausreichender Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaßregeln eine quantitative Gehaltsbestimmung ermöglicht.

Es soll hier über eine besondere, zu quantitativen Bestimmungen mit Vorteil geeignete Modifikation der α-Strahlenmethode berichtet werden, die zuerst von A. Becker als Mischmethode angegeben*** und von mir

---

* Vgl. z. B. A. Becker, Lehrbuch der Strahlentherapie **1**, 565, 1925.

** Vgl. P. Ludewig, ZS. f. Phys. **20**, 394, 1923; G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **25**, 198, 1924; B. Szilard, C. R. **174**, 1695, 1922; W. Myssowsky, Phys. Ber. **7**, 574, 1926.

*** A. Becker, Lehrbuch der Strahlentherapie **1**, 563, 1925.

auf Anregung von Herrn A. Becker in allen Einzelheiten durchgearbeitet worden ist.

Allgemeine Grundlagen der Pulvermethoden.

Der Grundgedanke der Mischmethode beruht darauf, daß einmal der Ionisationsstrom herrührend von den α-Strahlen einer unbekannten pulverisierten Substanz, und dann eines Gemisches dieser unbekannten mit einer bekannten, also einer Normalsubstanz gemessen wird. Die Ionisierung erfolgt im Raume eines Halbkugelkondensators, als Meßinstrument wird ein Quadrantelektrometer gebraucht, die untersuchte Substanz wird in Form von dünner Pulverschicht aufgetragen, so daß sie theoretisch eine planparallele Platte bildet. Mit der Strahlung planparalleler Schichten verschiedener Dicken haben sich insbesondere St. Meyer und F. Paneth* und H. N. McCoy** befaßt. Aus ihren Untersuchungen geht hervor, daß der Ionisationsstrom, den die α-Strahlen einer dünnen aktiven Schicht hervorrufen, mit wachsender Schichtdicke zunimmt, anfänglich rascher, dann aber immer langsamer, bis er schließlich bei einer gewissen Schichtdicke, die als Grenzschicht oder α-satte Schicht bezeichnet wird, seinen Höchstwert erreicht, der sich dann bei weiterem Anwachsen der Schicht nicht ändert. Ist die Schichtdicke so dünn, daß von der untersten Schicht derselben noch die α-Strahlen in den Ionisationsraum herauskommen können, so kann der Ionisationsstrom mit wachsender Schichtdicke noch zunehmen; nachdem aber die Schichtdicke ihren Grenzwert erreicht hat, können von den tiefer liegenden Schichten ausgehende α-Strahlen nicht mehr aus der aktiven Schicht in den Ionisationsraum kommen und zur weiteren Zunahme des Ionisationsstromes beitragen.

*Tabelle 1****.

Element	Spez. Masse	Reichweite	Element	Spez. Masse	Reichweite
Wasserstoff . . .	$8{,}49 \cdot 10^{-5}$	30,93 cm	Kupfer	8,90	18,3 μ
Helium	$17{,}0 \cdot 10^{-5}$	32,5 cm	Zink	7,16	22,8
Lithium	0,532	129,1 μ	Silber	10,5	19,2
Sauerstoff	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	6,26 cm	Cadmium . . .	8,65	24,2
Magnesium . . .	1,75	57,8 μ	Zinn	7,24	29,4
Aluminium	2,70	40,6	Platin	21,4	12,8
Calcium	1,54	78,8	Gold	19,3	14,0
Eisen	7,78	18,7	Thallium . . .	11,9	23,3
Nickel	8,65	18,4	Blei	11,4	24,1

* St. Meyer u. F. Paneth, Wien. Ber. **121**, 1403, 1912.
** H. N. McCoy, Phys. Rev. (2) **1**, 393, 1913.
*** Aus: H. Rausch v. Traubenberg, ZS. f. Phys. **2**, 271, 1920.

Es ist klar, daß dieser Ionisationsstrom, auch wenn er gesättigt wäre, nicht ein Maß für die Aktivität der betreffenden Substanz sein könnte, sondern daß er vielmehr von der Reichweite der α-Strahlen in derselben Substanz abhängig ist. In dieser Hinsicht sind Tabellen 1 und 2 von Bedeutung; man sieht, daß Substanzen von denselben spezifischen Massen verschiedene Reichweiten aufweisen, und wieder umgekehrt, Substanzen mit denselben Reichweiten verschiedene spezifische Massen besitzen.

Tabelle 2.*

Stoff	Spez. Masse	Reichweite von α-Ra C′	Stoff	Spez. Masse	Reichweite von α-Ra C′
$CaCO_3$ . . .	2,715	34,75 μ	NaCl . . .	2,168	52,5 μ
CaF_2 . . .	3,142	34,5	KCl . . .	1,989	62,75
Al	2,70	40,2	KBr	2,75	60
$AlNa_3F_6$ . .	2,968	32,5	KJ	3,129	67

Tabelle 3.

Stoff	Reichweite der α-Strahlen		Ra C′ : Po	Stoff	Reichweite der α-Strahlen		Th C′ : Th C
	Po cm	Ra C′ cm			Th C cm	Th C′ cm	
Luft	3,77	6,93	1,84	Luft	4,78	8,62	1,80
Wasserstoff .	16,83	30,93	1,84	Stickstoff . .	4,89	8,76	1,79
Sauerstoff . .	3,43	6,26	1,83	Sauerstoff . .	4,57	8,11	1,77
Helium . . .	17,62	32,54	1,85	Argon . . .	5,11	9,03	1,77

Aus diesen beiden Tabellen geht hervor, daß eine aktive Schichtdicke von etwa 0,1 mm, die α-Strahlen derselben Reichweite wie Ra C′ aussenden würde, als α-satt gelten könnte. Es dürfte also genügen, zur Erreichung des Höchstwertes des Ionisationsstromes eine ziemlich dünne, etwa 0,1 mm dicke Schicht anzuwenden.

Es würde allerdings noch erübrigen, zu zeigen, daß auch für die sonstigen radioaktiven Stoffe, Ra, Ra Em usw., dieselbe Schichtdicke ebenfalls als α-satt gelten kann. Bisher gibt es wenige experimentelle Resultate über die Reichweiten verschiedener α-strahlenden Substanzen in verschiedenen Medien. Die Tabelle 3 enthält einige Angaben über die Reichweiten verschiedener α-Strahlen in Gasen. Die Konstanz der Verhältnisse in den betreffenden Kolonnen der Tabelle 3 weist darauf hin, daß man aus bekannten Reichweitewerten für Ra C′ (bzw. Th C′) auf die Reichweiten für andere radioaktive Stoffe in denselben Medien schließen könnte. Die

* Aus: A. Schilling, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. **53**. Beil.-Bd., Abt. A, S. 261.

Tabelle 4.*

Strahlenquelle	Reichweite der α-Strahlen in Fluorit	Strahlenquelle	Reichweite der α-Strahlen in Fluorit
Uran I	14,0 μ	Ra Em	20,5 μ
Uran II	14,4	Ra A	23,5
Ionium	15,8	Ra C′	34,5
Radium	16,9	Polonium . . .	19,5

Tabelle 5.

Stoff	Ra C′ : U_I	Ra C′ : U_{II}	Ra C′ : Io	Ra C′ : Ra	RaC′ : RaEm	Ra C′ : Ra A
Luft	2,61	2,27	2,18	2,06	1,7	1,48
Flußspat	2,46	2,40	2,18	2,02	1,7	1,47

Tabelle 4 führt die Reichweiten der α-Strahlen der Uran-Ra-Familie im Fluorit an. Das Verhältnis der Reichweiten von Ra C′ zu Po ist hier gleich 1,77, was nur um 4% vom betreffenden Mittel der Tabelle 3 abweicht.

Analog zeigt die Tabelle 5 die Verhältnisse der Reichweiten der α-Strahlen verschiedener radioaktiver Stoffe in der Luft und im Fluorit.

Wenn also auch für die übrigen Substanzen eine gleiche Beziehung wenigstens angenähert gälte, daß nämlich das Verhältnis der Reichweiten R

$$\frac{R\,(\mathrm{Ra\,C'})}{R\,(\mathrm{U_I})} = k_1; \quad \frac{R\,(\mathrm{Ra\,C'})}{R\,(\mathrm{U_{II}})} = k_2; \quad \frac{R\,(\mathrm{Ra\,C'})}{R\,(\mathrm{I_0})} = k_3 \text{ usw.}$$

in verschiedenen Medien konstant bliebe, und größer oder wenigstens gleich 1 sein würde, so könnte man die angegebene Schichtdicke von 0,1 mm auch in bezug auf die α-Strahlen aller übrigen radioaktiven Stoffe als α-satt ansehen. Ein α-Strahl, der aus einer pulverisierten Substanz herauskommt, müßte daher in den Pulverkörnchen eine Gesamtstrecke durchlaufen haben, die kleiner als die betreffende Reichweite ist; die durchlaufenen Luftzwischenstrecken zwischen den einzelnen Pulverkörnchen sind praktisch zu vernachlässigen; folglich wird die Kompaktheit der Pulverschicht keinen merklichen Einfluß auf die Messungen ausüben können, was sich auch experimentell bestätigt hat.

Die Theorie der Mischmethode.

Die Ergebnisse der vorigen Erwägungen lassen sich folgendermaßen formulieren:

Es sei eine radioaktive α-satte Pulverschicht gegeben. Der durch ihre homogene α-Strahlung hervorgerufene Ionisationsstrom sei i. Setzt man die Aktivität A_x der Substanz proportional dem Ionisationsstrom, d. h.

$$A_x = C \,.\, i, \tag{1}$$

* Aus: B. Gudden, ZS. f. Phys. **26**, 114, 1924.

so braucht man für eine und dieselbe Substanz nur den Proportionalitätsfaktor C zu bestimmen, und aus der Messung des zugehörigen Ionisationsstroms i ermittelt man jeweils die Aktivität A_x. Da jedoch das C für jede Substanz eine spezifische Größe ist, so kann man die obige Beziehung mit demselben C für verschiedene Substanzen nicht gebrauchen.

Die Größe C kann jedoch folgendermaßen eliminiert werden: Mischt man zu der Menge von M Gramm der unbekannten radioaktiven Substanz einen verhältnismäßig kleinen, etwa einige Prozent von M betragenden Teil, allgemein also m Gramm einer bekannten radioaktiven Substanz zu, deren Aktivitätskonzentration, d. h. die Menge von Ra met in 1 g bekannt ist, so wird die Reichweite in dem Gemisch, vorausgesetzt, daß es sich in beiden Fällen um dieselbe α-Strahlung handelt, praktisch dieselbe bleiben wie in der unbekannten Substanz; auch die spezifische Masse wird dadurch nicht geändert. Wohl aber ändert sich dabei die Radioaktivität; der dem Gemisch zugehörige Strom i' wird sich von dem früheren Strom i im allgemeinen merklich unterscheiden.

Schreibt man den Aktivitäten eine additive Eigenschaft zu, d. h. setzt man die Aktivität des Gemisches gleich der Summe der prozentuellen Aktivitäten der Bestandteile, so folgt:

$$\frac{M}{M+m} A_x + \frac{m}{M+m} A_n = C \cdot i'. \tag{2}$$

Dividiert man (1) und (2) durch einander, so bekommt man:

$$\frac{M}{M+m} + \frac{m}{M+m} \frac{A_n}{A_x} = \frac{i'}{i},$$

woraus

$$A_x = A_n \frac{i}{\frac{M}{m}(i' - i) + i'} \tag{3}$$

resultiert.

Es kann leicht vorkommen, daß die untersuchte Substanz eine so große Aktivität besitzt, daß der durch sie allein hervorgerufene Ionisationsstrom mit denselben Bestandteilen der Apparatur seiner übermäßigen Größe wegen unmeßbar wird. Dann ist es möglich, eine passende bekannte radioaktive Substanz in der Menge von M Gramm zu nehmen, den ihr zugehörigen Ionisationsstrom i zu bestimmen, dann aber zu ihr eine geringe Menge m Gramm der unbekannten stark aktiven Substanz beizumischen. Die Formel ändert sich in

$$A_x = A_n \cdot \frac{\frac{M}{m}(i' - i) + i'}{i}. \tag{4}$$

Experimentelle Durchführung der Mischmethode.

Bei der experimentellen Durchführung der Mischmethode müssen in erster Linie die folgenden zwei Umstände berücksichtigt werden:

1. Ob die sich aus der radioaktiven Pulversubstanz entwickelnde Emanation nach außen abgegeben wird oder nicht.

2. Ob der in dem Ionisierungsraum entstehende Strom gesättigt ist oder nicht.

Was den ersten Umstand betrifft, so kann man bereits von vornherein darauf schließen, daß in vielen Fällen die Emanation praktisch ganz von der betreffenden Substanz okkludiert wird. Es sei hier auf die Messungen von Kolowrat* und von St. Meyer und V. Hess** hingewiesen.

Experimentell läßt sich dies auf zweierlei Weise kontrollieren. Man bestimmt den Normalverlust des Elektrometers vor dem Einlegen der aktiven Substanz in den Ionisationsraum und nach der Herausnahme derselben. Wird ein meßbarer Betrag der Emanation nach außen abgegeben, so müßte sich im Falle der zweiten Messung ein größerer Normalverlust zeigen. Bei allen Messungen mit den unten angeführten Substanzen war jedoch kein meßbarer Unterschied zwischen den Vor- und Nachbestimmungen des Normalverlustes zu konstatieren. Oder man verbindet den Ionisationsraum etwa mit dem Emanometer*** und überführt die Luft des Ionisationsraumes samt der etwaigen Emanation in das Emanometer. Auch bei diesen Versuchen zeigte sich keine auffallende Emanationsabgabe von den betreffenden Substanzen. Man kann also dafürhalten, daß es sich in allen hier angeführten Fällen praktisch um radioaktives Gleichgewicht handelte.

Der Grad der Sättigung kann ebenfalls von vornherein beurteilt werden. Nach den Messungen von H. N. McCoy verursacht die einseitige Strahlung von 1 cm^2 reinen U_3O_8 von α-satter Schichtdicke den Strom von $1{,}73 \cdot 10^{-3}$ elst. Einh. Die Schalenflächen hatten hier etwa 20 cm^2, dagegen besaßen die stärkeren Präparate nur etwa $^1/_{30}$ der Aktivität der Pechblende. Somit würde die Größenordnung des hier in Betracht kommenden Stromes 10^{-3} elst. Einh. betragen. Aus den Messungen von St. Meyer und V. Hess**** für den Fall eines Halbkugelkondensators und aus denen von H. Fonovits† für den Fall eines Plattenkondensators folgt, daß die

---

* E. Rutherford, Radioakt. Subst., deutsche Ausgabe, S. 313.

** Wien. Ber. **120**, 1191, 1911. Vgl. auch Meyer-Schweidler, Radioaktivität 1927, S. 415.

*** A. Becker, ZS. f. Phys. **21**, 304, 1924.

**** St. Meyer u. V. Hess. Wien. Ber. **120**, 1187, 1911.

† H. Fonovits, ebenda **128**, 761, 1919.

Sättigungsbereiche solcher Ströme bereits bei verhältnismäßig kleinen Spannungen liegen würden.

Die Meßapparatur.

Die Fig. 1 stellt die schematische Zusammenstellung der für die Mischmethode verwendeten Apparate dar. *K* ist ein Halbkugelkondensator aus Messing mit Hartgummifüßen; in der Mitte seiner ebenen Grundfläche befindet sich eine kreisförmige Öffnung von 6,0 cm Durchmesser. An diese Öffnung läßt sich durch drei kleine Schrauben eine Messingscheibe von unten befestigen, deren zentrale Vertiefung eine von drei Messingschalen, die am Rande markiert sind, fassen kann. Auf diese Schalen

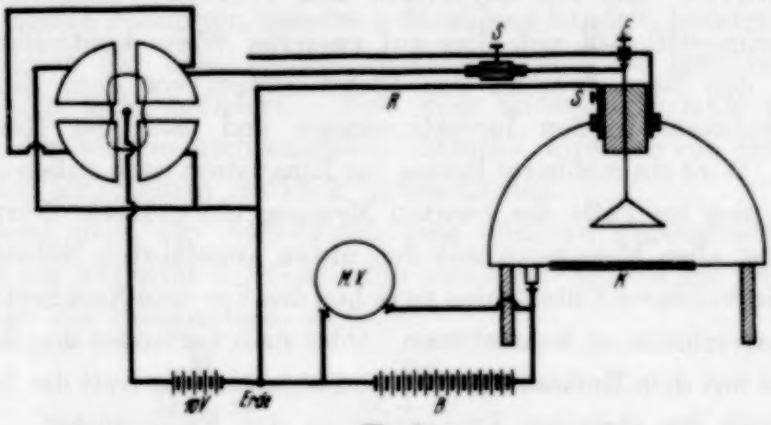


Fig. 1.

wird die untersuchte pulverförmige Substanz aufgestreut. Die Halbkugel wird auf 100 bis 200 Volt durch den einen Pol der Spannungsbatterie *B* aufgeladen, während der Schutzring *s* zur Erde geleitet ist. Die innere Elektrode des Kondensators ist mittels eines dünnen Drahtes, der isoliert inmitten einer geerdeten Messingröhre *R* gespannt ist, mit einem Quadrantenpaar des Dolezalekschen Elektrometers verbunden; das andere Quadrantenpaar wird geerdet und die Nadel des Elektrometers, die hier auf einem 0,009 mm starken Wollastondraht hing, mittels einer besonderen Batterie auf Spannung gebracht. Das Elektrometer war durch eine geerdete Metallhülle vor äußeren elektrischen Einflüssen geschützt. Die Nadelausschläge wurden mittels Fernrohr und Skale gemessen. Ein Multizellularvoltmeter M. V. von Hartmann & Braun diente zur ständigen Kontrolle der Spannung der Ionisationsbatterie.

Um die zu prüfenden Substanzen in zweckmäßiger Pulverform zu gewinnen, wurden sie nötigenfalls zuvörderst in einem Eisenmörser zerstückelt, dann in einer Glas- oder Porzellanreibschale fein zerrieben bzw. vermischt und sodann in Probegläser eingebracht, deren Öffnung mit

feinem engmaschigen Messingsieb bedeckt wurde; durch sanftes Beklopfen konnte das Pulver auf die Schalen aufgestreut werden. Damit sich die Schale nur bis an den inneren Rand mit dem Pulver bedeckt, wurde jeweils eine Messingblende vom passenden Durchmesser dicht an die Schale gelegt. Da die Schalen einen Durchmesser von 5,5 cm besitzen, braucht man zur Erreichung von Grenzschichten nur geringe Bruchteile von 1 g betragende Mengen der zu untersuchenden Substanz.

Der Gang der Messungen.

Die eigentliche Messung beruht darauf, daß nach dem Einlegen der mit pulverisierter Substanz bedeckten Schale in den Halbkugelkondensator die innere Elektrode durch eine gewisse Zeit hindurch aufgeladen wird. Es wurde im allgemeinen eine Meßdauer von 2 Minuten eingehalten. Nach Ablauf von 2 Minuten wird die innere Elektrode durch Verschieben von s von dem Quadrantenpaar abgetrennt und gleichzeitig geerdet. Die Nadel bewegt sich noch einige Teilstriche weiter und nimmt dann, falls die Isolation an allen Stellen einwandfrei, und das Elektrometer selbst frei von jeder Verseuchung ist, eine feste Endstellung ein, die abgelesen wird. Mit Rücksicht darauf, daß die Gesamtkapazität des Meßsystems durch die Nadelbewegungen experimentell als unbeeinflußt erschien, folgt, daß $i = C' \varphi = C' \frac{s}{2D} = C'' \cdot s$ bzw. $i' = C'' \cdot s'$, wo s die abgelesenen Skalenteile (eventuell korrigiert) und D die Entfernung des Spiegels von der Skale, ferner C' und C'' Konstanten bedeuten. Durch Einsetzen in (3) bzw. (4) folgt

$$A_x = A_n \frac{s}{\frac{M}{m}(s' - s) + s'} \tag{3'}$$

und

$$A_x = A_n \frac{\frac{M}{m}(s' - s) + s'}{s}. \tag{4'}$$

Wie bei allen ähnlichen Messungen bestimmt man auch hier den Normalverlust. Derselbe wird, da sich manchmal relativ ziemlich beträchtliche Schwankungen in seinen Werten zeigen, öfters bestimmt, einige Male vor und nach den eigentlichen Messungen.

Die Bereitung von Normalpräparaten.

a) Die Bereitung von Normalradiumbaryt. Eine Radiumnormallösung, welche eine bestimmte Menge von Ra met enthält, wurde mit einer geeigneten Menge reinen $BaCl_2$ versetzt. Durch allmähliche Zugabe reiner

verdünnter (10%iger) Schwefelsäure wurde alles Radium und Barium als Sulfat gefällt, wobei durch Umrührung für die zweckmäßige Durchmischung bei der Substanz gesorgt war. Sodann wurde die überschüssige Säure entfernt, der Niederschlag mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und abgewogen. So wurden zwei Normalpräparate erhalten: das eine enthielt $1{,}06 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met in 1 g, das zweite $2{,}51 \cdot 10^{-4}$ mg Ra met in 1 g.

b) Außer diesen bereiteten Normalpräparaten wurde zu den Untersuchungen ein von Herrn A. Becker bezogenes analysiertes Pechblendepulver angewendet. Der Radiumgehalt dieses Pulvers betrug $2{,}188 \cdot 10^{-4}$ mg Ra met in 1 g.

Meßergebnisse.

1. Nachweis der Konstanz von C in (1). Einige nicht aktive Substanzen wurden mit einer aktiven Substanz (Normalradiumbaryt, Pechblendepulver) so zusammengemischt, daß Elektrometerausschläge der Größenordnung von 100 mm erhalten wurden. Diese ursprünglichen Aktivitäten sind in den folgenden Tabellen als A_x bezeichnet. Dann wurde zu diesen Gemischen eine bestimmte Menge der betreffenden nicht aktiven Substanz beigemischt, so daß allgemein die Aktivität n-mal kleiner geworden ist. In der ersten Kolonne der folgenden Tabellen bedeutet also $A_x : 2$, daß die ursprüngliche Aktivität durch Zugabe von gleicher nicht aktiver Menge zweimal, $A_x : 3$ durch Zugabe von doppelter nicht aktiver Menge dreimal, $A_x : 4$ viermal usw. kleiner war. Die zweite Kolonne gibt die zugehörigen abgelesenen und um den mittleren Normalverlust verminderten Skalenteile s_{mm}, die dritte das Produkt von $n \cdot s_{mm}$ und die letzte das Mittel von $n \cdot s$ an.

A. Nicht aktives Bleiacetat.

a) Normalverlust:

	2,0 mm
	2,1 „
	4,1 „
	3,8 „
Mittel:	3,0 mm

b) Aktiviertes Bleiacetat im Halbkugelkondensator (A_x).

Ausschläge:	60,5 mm
	61,0 „
	60,6 „
	59,6 „
Mittel:	60,0 mm
	3,0 „
Mittel:	57,0 mm

c) Normalverlust:

	2,3 mm
	4,6 „
	4,1 „
	3,9 „
Mittel:	3,8 mm

d) Normalverlust des Emanometers:

	8,2 mm
	9,3 „
	9,3 „
	9,1 „
Mittel:	9,0 mm

e) Das Emanometer an den Halbkugelkondensator angeschlossen, und die Luft aus ihm in das Emanometer übergeführt.

Ausschläge:	8,5 mm
	8,4 „
	8,9 „
	9,7 „
Mittel:	8,9 mm

f) Normalverlust im Halbkugelkondensator (Mittel): 3,5 mm.

g) Aktiviertes Bleiacetat aus b) mit der gleichen Menge nicht aktiven Bleiacetats im Halbkugelkondensator.

Ausschläge:	32,5 mm
	32,3 „
	32,3 „
	32,9 „
Mittel:	32,5 mm
	3,5 „
Mittel:	29,0 mm

h) Normalverlust des Kondensators (Mittel): 3,8 mm.

i) Aktiviertes Bleiacetat aus b) mit der doppelten Menge nicht aktiven Bleiacetats im Kondensator.

Ausschläge:	23,0 mm
	23,7 „
	23,3 „
	23,1 „
Mittel:	23,3 mm
	3,8 „
Mittel:	19,5 mm

Tabelle 6.

$A_x : n$	s_{mm}	$n \cdot s_{mm}$	$n \cdot s_{mm}$ (Mittel)
$A_x : 1$	57,0	57,0	57,8
$A_x : 2$	29,0	58,0	
$A_x : 3$	19,5	58,5	

B. Nicht aktives Alaunpulver.

a) Normalwert des Kondensators (Mittel): 5,6 mm.

b) Aktiviertes Alaun (A_x) im Halbkugelkondensator.

Ausschläge:	74,0 mm
	73,8 „
	74,0 „
	73,2 „
Mittel:	73,75 mm
	5,6 „
Mittel:	68,15 mm

c) Normalverlust des Kondensators (Mittel): 5,2 mm.

d) Aktiviertes Alaun aus b) mit der gleichen Menge nicht aktiven Alauns im Halbkugelkondensator.

Ausschläge:	39,5 mm
	39,0 „
	38,8 „
	38,9 „
Mittel:	39,05 mm
	5,2 „
Mittel:	33,85 mm

e) Normalverlust des Kondensators (Mittel): 5,0 mm.

f) Aktiviertes Alaun aus b) mit der dreifachen Menge nicht aktiven Alauns im Kondensator.

Ausschläge:	22,4 mm
	21,8 „
	21,5 „
	21,8 „
Mittel:	21,9 mm
	5,0 „
Mittel:	16,9 mm

Tabelle 7.

$A_x : n$	s mm	$n \cdot s$ mm	$n \cdot s$ mm (Mittel)
$A_x : 1$	68,15	68,15	67,8
$A_x : 2$	33,85	67,7	
$A_x : 4$	16,9	67,6	

C. Nicht aktives Baryt.

Eine den früheren analoge Messungsreihe ergab folgende Tabelle:

Tabelle 8.

$A_x : n$	s mm	$n \cdot s$ mm	$n \cdot s$ mm (Mittel)
$A_x : 1$	82,7	82,7	84,7
$A_x : 2$	41,3	82,6	
$A_x : 4$	21,8	87,2	
$A_x : 8$	10,8	86,4	

D. Nicht aktive Bohrmehlprobe.

Die Messungen ergaben folgende Tabelle:

Tabelle 9.

$A_x : n$	s_{mm}	$n \cdot s_{mm}$	$n \cdot s_{mm}$ (Mittel)
$A_x : 1$	176,8	176,8	175,7
$A_x : 2$	88,2	176,4	
$A_x : 4$	42,3	179,2	
$A_x : 8$	21,3	170,4	

Die einzelnen Werte von $n \cdot s$ in den Tabellen unterscheiden sich vom Mittel nur um wenige Prozent. Infolgedessen kann in (1) die Größe C als Konstante angesehen werden.

2. Größe des Ionisationsstromes bei verschiedenen Ionisationsspannungen. Es wurde ein ziemlich stark aktives Präparat in den Halbkugelkondensator eingelegt und der Ionisationsstrom bei den in der folgenden Tabelle angeführten Spannungen gemessen. Die Stromwerte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen:

Tabelle 10.

Spannung in Volt	$s_{mm} \sim$ Strom i
300	205,4
200	203,8
150	203,0
100	195,6
50	187,5
10	173,0

3. Aktivitätsmessungen. Zunächst wurde 1,00 g pulverisiertes chemisch reines KBr mit 0,1 g analysierten Pechblendepulvers zusammengemischt. Da dieses Gemisch für die Messungen zu stark war, so wurden 0,5 g davon mit 5,00 g nicht aktiven pulverisierten KBr zusammengemischt; die Aktivität dieses letzteren Gemisches beträgt also $1{,}81 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g (da, wie bereits angeführt, der Radiumgehalt des Pechblendepulvers $218{,}8 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g ist).

Diese Aktivität wurde als Unbekannte betrachtet und daher nach (3) gemessen. Die Ausschläge s ergaben nach Abzug des Normalverlustes 34,6 mm (Mittel). Dann wurden zu 3,072 g dieses Gemisches 0,0280 g Normalradiumbaryt vom Gehalt $2{,}51 \cdot 10^{-4}$ mg Ra met pro 1 g zugegeben

und das zugehörige s' gemessen. Das Mittel nach Abzug des Normalverlustes war 77,2 mm. Daher folgt nach (3)

$$A_x = 2{,}51 \cdot 10^{-4} \frac{34{,}6}{\frac{3{,}072}{0{,}028}(77{,}2 - 34{,}6) + 77{,}2} = 1{,}88 \cdot 10^{-6} \text{ mg Ra met pro 1 g.}$$

Der erhaltene Wert stimmt mit dem ursprünglichen auf rund 1% überein.

In der folgenden Tabelle sind einige bereitete Aktivitäten durch Messung nach (3) kontrolliert.

Tabelle 11.

Stoff	Bereitete Aktivität	s mm	$M:m$	Normalaktivität	s' mm	Gemessene Aktivität	Diff. in %
Normalradiumbaryt	$1{,}06 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g	20,8	100:1	$2{,}51 \cdot 10^{-4}$ mg Ra met pro 1 g	68,0	$1{,}06 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g	0,0
Normalradiumbaryt	$1{,}06 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g	20,8	100:2	$2{,}51 \cdot 10^{-4}$ mg Ra met pro 1 g	113,9	$1{,}07 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g	1,0
Aktiv. Alaun	$2{,}51 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g	33,8	100:1	$2{,}51 \cdot 10^{-4}$ mg Ra met pro 1 g	66,9	$2{,}51_2 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g	0,1
Aktiv. Alaun	$2{,}51 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g	33,8	200:3	$2{,}51 \cdot 10^{-4}$ mg Ra met pro 1 g	83,9	$2{,}48 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g	1,2
Bohrmehlprobe, aktiviert	$1{,}18 \cdot 10^{-5}$ mg Ra met pro 1 g	137,8	200:5	$22{,}1 \cdot 10^{-4}$ mg Ra met pro 1 g	195,2	$1{,}21 \cdot 10^{-5}$ mg Ra met pro 1 g	2,5

Aktivitätsmessung von Gummit (Catanga).

Diese Substanz ist zu stark aktiv, und daher wird ihre Aktivität nach (4) gemessen. Zunächst wurde das schwächere Normalradiumbaryt vom Gehalt $1{,}06 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g ohne Zugabe gemessen. Die Ausschläge ergaben im Mittel 20,8 mm (nach Abzug des Normalverlustes). Dann wurden auf 1,00 g des Normalradiumbaryts 0,015 g pulverisierten Gummits genommen. Die Ausschläge ergaben im Mittel 68,8 mm. Daraus folgt:

$$A_x = 1{,}06 \cdot 10^{-6} \frac{\frac{1{,}00}{0{,}015} \cdot 48{,}0 + 68{,}8}{20{,}8} = 1{,}67 \cdot 10^{-4} \text{ mg Ra met pro 1 g.}$$

Aktivitätsmessung von „Speise" aus Joachimsthal.

Dieses Gestein besteht aus Cobaltin, Nickelin u. ä. Die hier angeführten Messungen sind in bezug auf die Wahl der Aktivität der Zugabe instruktiv.

a) Zu 1,39 g von „Speise" wurden 0,015 g pulverisierter Pechblende vom Gehalt $2{,}188 \cdot 10^{-4}$ mg Ra met pro 1 g zugemischt. Die Ausschläge waren im Mittel $s = 103{,}0$ mm; $s' = 150{,}1$ mm. Daraus ergibt sich:

$$A_x = 2{,}188 \cdot 10^{-4} \frac{103{,}0}{\frac{1{,}39}{0{,}015}(150{,}1 - 103{,}0) + 150{,}1} = 5{,}00 \cdot 10^{-6} \text{ mg Ra met pro 1 g.}$$

b) Zu 2,052 g des Normalradiumbaryts vom Gehalt $1{,}06 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met pro 1 g wurden 0,055 g der „Speise" zugemischt. Die mittleren Ausschläge nach Abzug des Normalverlustes waren $s = 20{,}7$ mm; $s' = 22{,}4$ mm. Daraus ergibt sich:

$$A_x = 1{,}06 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\frac{2{,}052}{0{,}055} 1{,}7 + 22{,}4}{20{,}7} = 4{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ mg Ra met pro 1 g.}$$

Die Ursache der 12%igen Abweichung beider Werte von A_x liegt wohl darin, daß bei der zweiten Messung die Differenz klein herauskommt, so daß dann kleine Abweichungen in einzelnen s-Werten einen relativ großen Fehler in $s' - s$ ausmachen. Daher wird man bei Messungen als Zugabe eine bedeutend stärkere Substanz (etwa 50- bis 100mal stärkere) nehmen müssen, um günstige Ausschläge zu erhalten.

Einfluß der Kompaktheit der Pulverschicht.

Es wurde aktiviertes Alaun auf die Schale normalerweise aufgestreut. Die Ausschläge waren

79,8 mm — 5,0 mm (Normalverlust) = 74,8 mm.

Hierauf wurde die Schale mit dem Pulver herausgenommen und auf das Pulver ein passendes Gewicht aufgelegt (bis 500 g). Nach Wegnahme des Gewichts wurde die Schale mit dem Pulver abermals in den Kondensator gelegt; die Ausschläge ergaben:

79,9 mm — 5,0 mm (Normalverlust) = 74,9 mm.

Die Kompaktheit des Pulvers hatte also keinen merklichen Einfluß auf die Größe des Ionisationsstroms.

Messungen in bezug auf das Entweichen der Emanation aus den Pulverschichten.

Es wurde stärker aktiviertes Alaunpulver gemessen. An einem Tage war:

a) Normalverlust des Kondensators 4,9 mm;

b) Ausschläge bei Alaun (158,6, 158,4) 158,5 mm.

Nach 23 Stunden wurden erhalten:

a) Normalverlust des Kondensators 5,6 mm:

b) Ausschläge bei Alaun (157,1, 158,0) 157,55 mm.

Die mittleren nach Abzug des Normalverlustes sich ergebenden Ausschläge 153,6 und 151,95 mm sind auf beinahe 1% übereinstimmend. Der Einfluß der Emanation, die sich während den 23 Stunden eventuell neu gebildet haben sollte, äußert sich also hier nicht.

Ein ebenfalls stark aktives Pulver wurde 24 Stunden lang im Halbkugelkondensator stehengelassen. Am zweiten Tage wurde zunächst der Normalverlust des Emanometers bestimmt, im Mittel 8,2 mm. Hierauf wurde der Halbkugelkondensator an das Emanometer angeschlossen; die Ausschläge des Elektrometers ergaben im Mittel 8,9 mm. Die Differenz $8{,}9 - 8{,}2 = 0{,}7$ mm könnte wohl als Schwankung des Normalverlustes gedeutet werden, sollte sie jedoch auf den Einfluß der entwichenen Emanation bezogen werden, so zeigt folgende Rechnung, daß ihr Wert prozentuell klein ist. Bei den Messungen mit dem Emanometer entsprach der mittlere Ausschlag von 15,6 mm dem Wert von 10^{-10} Curie, daher würde der Differenz 0,7 mm nach der Erholungszeit von 24 Stunden der Wert $0{,}27 \cdot 10^{-10}$ Curie oder $0{,}027 \cdot 10^{-6}$ mg Ra met entsprechen. Da die Aktivität des Pulvers $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ mg Ra met pro 1 g war, würde die aus dem Pulver entwichene Emanation nur rund $3\,^0/_{00}$ betragen, wäre also praktisch zu vernachlässigen.

Die Arbeit wurde im Physik-Institut der mont. Hochschule in Příbram durchgeführt. Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich dem hochverehrten Prof. Dr. A. Becker aus Heidelberg, dem ich an dieser Stelle auch meinen tiefsten und herzlichsten Dank für große Unterstützung und viele wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit zum Ausdruck bringen möchte. Dankbar gedenke ich auch meines verstorbenen Vorgesetzten, Prof. Dr. J. Theurer, der die Apparate zu dieser Arbeit für das physikalische Institut beschafft und mir diese Arbeit ermöglicht hat. Für die Besorgung mancher Mineralien bzw. Gesteine danke ich Herrn Prof. Dr. B. Ježek von der mont. Hochschule und Herrn Ministerialrat im Ministerium für öffentliche Arbeiten, Herrn Ing. B. Heveroch.

Příbram, 17. Oktober 1930.

Zur Frage nach der Natur der spezifischen Eigenschaften molekularer Oberflächenfelder. Die Struktur aktiver Kohlen und die Inversion der Effekte der Adsorptions- und Benetzungswärme*.

Von **B. Iliin** und **J. Simanow** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. November 1930.)

Es werden experimentelle Daten über eine Inversion der Adsorption aus wässerigen Fettsäurelösungen wie auch über eine Inversion der Benetzungswärmen in der homologen Alkoholreihe durch zwei Modifikationen aktiver Kohlen (hydrophober und quasihydrophiler Kohle), wie auch Debyegramme dieser Kohlen gebracht, welche die Identität ihrer röntgenoskopischen Struktur feststellen.

Unsere Arbeiten** über die elektrische Theorie der Adsorption haben den Einfluß der spezifischen Oberflächeneigenschaften des Adsorbens auf die Größe der Adsorptionseffekte: der Menge des adsorbierten Gases, der Adsorptionskapazität A und der Adsorptionswärme Q festgestellt; die Größe der Feldstärke in der Nähe der adsorbierenden Oberfläche findet sich in unseren Ausdrücken für A und Q***.

Vom Standpunkt der von uns entwickelten elektrischen Theorie der Adsorption wird die Attraktion der Gasmoleküle mit der Oberfläche des Adsorbens durch sein Gitter und durch seine Struktur bestimmt, welch letztere sowohl sein molekulares inneres wie auch sein molekulares Oberflächenfeld bedingt. Wir haben z. B. an der Oberfläche von Steinsalz, NaCl, schachbrettartig gelagerte Na^+- und Cl^--Ionen, von denen sich nach außen girlandenförmige Kraftlinien ziehen; die Gasmoleküle, die selbst

---

* Vorgetragen auf dem ersten allrussischen Physikerkongreß in Odessa, August 1930.

** B. Iliin, Zur Theorie der Adsorptionserscheinungen, vorgetragen auf dem III. Mendelejewkongreß (Kongreßberichte), Mai 1922; Adsorption Forces and their electrical Nature, Phil. Mag. **48**, 193, 1924; W. Tarassoff, Über die elektrische Natur der Adsorptionskräfte, Phys. ZS. **25**, 369, 1924; B. Iliin unter Mitwirkung von P. Rehbinder, W. Sementschenko, W. Tarassoff und anderen: Molekularkräfte und ihre elektrische Natur, 1929 (Monographie, russisch).

*** Dadurch unterscheidet sich unsere elektrische Theorie der Adsorption von der Theorie der Adsorption von Lorenz, Landé und von Jaquet, die sich der sogenannten Methode „der elektrischen Bilder" bedienten, die das Adsorbens als Leiter betrachtet (wodurch die Individualität des Adsorbens ausgeschlossen wird), indem das zu adsorbierende Molekül ein auf die Anziehung des zu adsorbierenden Moleküls orientiertes Bild gibt.

elektrische Systeme (im einfachsten Falle elektrische Dipole) darstellen, werden beim Eintritt in dies elektrische Kraftfeld von ihm eingezogen und es findet eine Verdichtung des Gases, seine Adsorption statt*. Den Raum (von der Dicke eines Molekeldurchmessers oder etwas mehr) in unmittelbarer Nähe von der Oberfläche des Adsorbens kann man als Raum eines eigenartigen „Oberflächenkondensators" betrachten, der von Kraftlinien durchdrungen ist.

Wenn sich das Adsorbens im Vakuum befindet, so ist die Energie dieses Kondensators, d.h. die Oberflächenenergie des Adsorbens gleich $S\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi}$, wo $\overline{E_0}$ die mittlere Feldstärke des Molekularfeldes an der Oberfläche des Adsorbens ist, und S die Größe der adsorbierenden Oberfläche. Wenn das Adsorbens in das von ihm zu adsorbierende Gas gebracht wird, so läßt sich die Oberflächenenergie des Adsorbens, welche der Energie des „Oberflächenkondensators" mit dem vom adsorbierenden Gas von der Dielektrizitätskonstante ε angefüllten inneren Kondensatorraum gleich ist, durch $S\frac{\overline{E_0^2}}{\varepsilon 8\pi}$ ausdrücken. Die auf diese Weise infolge der Gasadsorption eingetretene Veränderung der Oberflächenenergie wird durch die Wärmeabgabe Q bei der Adsorption kompensiert**.

$$Q = S\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} - S\frac{\overline{E_0^2}}{\varepsilon 8\pi} = S\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi}\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon}\right).$$

Für die Adsorptionskapazität A kann man auf Grund molekular-kinetischer Überlegungen folgende Beziehung erhalten***:

$$A = S\,n_0 \cdot r_0 \frac{RT}{U_0}\left(e^{\frac{U_0}{RT}} - 1\right),$$

wo n_0 den Gasdruck, r_0 die Dicke der Adsorptionsschicht und U_0 die Arbeit der Adsorptionskräfte bedeuten.

Beim Studium der Adsorptionseigenschaften verschiedener aktiver Kohlen bedienten wir uns zweier Kohlenmodifikationen, die nach Dubinin durch verschiedene Aktivierungsmethoden aus einem Ausgangsmaterial hergestellt worden waren**** und die sich nach ihren Adsorptionseigenschaften schroff voneinander unterscheiden.

---

* B. Iliin, Journ. f. angew. Phys. (russisch) **2**, 251, 1925.

** Siehe W. Tarassoff, Phys. ZS., l. c.

*** Siehe B. Iliin, Phil. Mag. **48**, 193, 1924.

**** Zubereitungsart der Kohlen nach M. Dubinin (ZS. f. phys. Chem. **150**, 145, 1930): „Die Kohle aus Zucker (Nr. 73e und Nr. 75b) wurde durch Verkohlung

Man konnte voraussetzen, daß auf Grund der oben erwähnten theoretischen Überlegungen die Verschiedenheit der Adsorptionseigenschaften durch die Verschiedenheit ihrer röntgenoskopischen Struktur, durch den Übergang bei Bearbeitung der zu untersuchenden Kohle aus der amorphen in die kristallinische Modifikation bedingt ist.

Im weiteren werden einerseits quantitative Daten über die Adsorptionseigenschaften dieser beiden Kohlenmodifikationen (hydrophobe und quasihydrophile), andererseits Resultate einer unmittelbaren röntgenoskopischen Analyse der Struktur dieser Kohlen nach Debye-Scherrer* gebracht.

Kohle Nr. 5a (ebenso wie auch ihr Analogon Kohle Nr. 75b) ergibt bei Adsorption von Fettsäuren aus wässerigen Lösungen eine nach Traube angeordnete Reihe. Kohle Nr. 59 (oder ihr Analogon Nr. 73e) ergibt eine Umkehrung der Traubeschen Reihe (siehe Tabelle 1).

Ebenso ergibt Kohle Nr. 5a bei Benetzung mit Alkoholen Benetzungswärmen, die mit einer Komplizierung des Alkohols (mit Abnahme seiner Dielektrizitätskonstante) anwachsen. Kohle Nr. 59 ergibt eine Inversion dieser Reihe von Benetzungswärmen (siehe Tabelle 2)**.

Demnach verhalten sich die Kohlen Nr. 5a und Nr. 75b wie hydrophobe Pulver, die Kohlen Nr. 59 und 73c wie hydrophile.

---

der umkristallisierten Saccharose in einer großen Quarzschale, welche elektrisch bis 650° erhitzt wurde, dargestellt. Die erhaltene Kohle wurde zerkleinert und während $1^1/_2$ Stunden nochmals in einer Porzellanröhre bei 750° und bei einem Druck von 2 bis 3 mm Hg geglüht. Die Aktivierung der Kohle geschieht in einer dickwandigen Quarzröhre; der erweiterte mittlere Teil derselben, welcher die Kohle enthält, befindet sich in einem elektrischen Ofen in der Zone automatisch konstant gehaltener Temperatur. Die beiden Enden der Röhre sind in S. K. F.-Pfannen befestigt; dies gestattet, die Röhre sich gleichmäßig drehen zu lassen mit einer Geschwindigkeit, welche genügt, um die Kohle tüchtig zu vermischen. Das gereinigte Gas, welches zur Aktivierung der Kohle diente, tritt durch einen Quecksilberverschluß in den rotierenden Teil der Röhre ein und wird durch vier dünne Quarzröhrchen verschiedener Länge gleichmäßig über die ganze Kohlenschicht verteilt; dies gestattet, ein einheitliches Produkt zu erhalten. Nach Schluß des Aktivierungsprozesses wird die Röhre schnell aus dem Ofen herausgenommen und an beiden Enden mit Stöpseln verschlossen, an der Luft abgekühlt. Die Kohle wird ausgewogen und in zugeschmolzenen Probierröhrchen aufbewahrt."

Die Kohle aus Zucker Nr. 73e (quasihydrophile Modifikation) ist während 8 Stunden bei 850° C durch Luft aktiviert; auf 10 g der anfänglichen inaktiven Zuckerkohle kommt ein Luftstrom von 0,699 Liter/Stunde; Ausbeute 88%.

Die Kohle aus Zucker Nr. 75b ist während 8 Stunden bei 1000° C durch CO_2 aktiviert; auf 10 g der anfänglichen inaktiven Zuckerkohle kommt ein CO_2-Strom von 1,85 Liter/Stunde; Ausbeute 38%.

* Gegenwärtig wird eine Untersuchung der Oberflächenstruktur dieser Kohlen mittels der Methode des „Elektronenbündels" vorbereitet.

** Siehe B. Iliin, Phys. ZS. **30**, 881, 1929, Prager Vorträge.

Tabelle 1. Adsorption aus wässerigen Lösungen.*

	Kohle aus Zucker Nr. 75b bei 1000° C durch CO_2 aktiviert (hydrophobe Modifikation) %	Kohle aus Zucker Nr. 73e bei 850° C durch Luft aktiviert (quasihydrophile Modifikation) %
Propionsäure, 0,01 n (0,1 g Kohle/25 ccm) . .	45,3	34,6
Valeriansäure, 0,01 n (0,1 g Kohle/25 ccm) .	78,2	27,9
Heptylsäure, 0,01 n (0,01 g Kohle/25 ccm) .	95,3	15,8
Jod, 0,1 n, (KJ 25 g/Liter und 0,25 g Kohle pro 25 ccm)	77,8	42,5

Tabelle 2. Inversion der Benetzungswärme beim Übergang vom hydrophoben Kohlenpulver Nr. 5a zum umkehrenden „quasihydrophilen" Kohlenpulver Nr. 59.

	Die Benetzungswärme des Kohlenpulvers 5a (hydrophobe) durch verschiedene Alkohole, berechnet auf 1 g Pulver	Benetzungswärme des Kohlenpulvers 59 (hydrophile)	Dielektrizitätskonstante der Alkohole
Äthylalkohol	10,8 cal/1 g Pulver	5,6 cal/1 g Pulver	27,3
i-Propylalkohol	11,7	1,8	etwa 20
i-Butylalkohol	12,8	—	18,7
i-Amylalkohol	13,0	1,0	5,8

In der Literatur finden wir die Hypothese, daß beim Übergang der Kohle aus der aktiven Form (mit großem Adsorptionsvermögen) in die inaktive (z. B. bei $t = 1000°$ C nach Herbst) „der amorphe Kohlenstoff" mit ungesättigten valenten Verbindungen Graphitierung erleiden kann.

Ruff ist ebenfalls der Ansicht, daß das große Adsorptionsvermögen der Kohle durch die Eigenschaften des Kohlenstoffs, der über freie ungesättigte valente Verbindungen verfügt, bedingt ist, während das Graphitgitter, das über ein geringes Adsorptionsvermögen verfügt, nur gesättigte Kohlenstoffatome enthält. Da jedoch die Röntgenogramme bei der Erhitzung der Kohle bis 1000° C kein Graphitgitter zeigten (Graphitlinien erscheinen auf den Röntgenogrammen bei bedeutend höheren Temperaturen), so gibt Ruff das Vorhandensein einer parakristallinischen Modifikation ohne freie Valenzen zu.

Andererseits kennen wir den Standpunkt Debyes und Scherrers, nach welchem der „amorphe Kohlenstoff" eine besondere Modifikation des Graphits von außerordentlich feiner Zerstäubung darstellt.

* Tabelle 1 zeigt die Resultate der von M. Dubinin vorgenommenen Beobachtungen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank sagen. Umkehrung der Adsorptionsreihen siehe B. Nekrassow, ZS. f. phys. Chem. **136**, 379, 1928; M. Dubinin, ebenda **140**, 83, 1929.

Alles dies veranlaßte uns, Röntgenogramme der beiden obenerwähnten Kohlenmodifikationen aufzunehmen, deren wir uns bei unseren Untersuchungen bedienten und die sich nach ihren Adsorptionseigenschaften scharf voneinander unterscheiden (nicht nur quantitativ, sondern auch *qualitativ im Sinne einer Umkehrung der Reihen der Adsorption und der Benetzungswärmen*).

Unsere Röntgenogramme (Fig. 1) haben wir nach Debye-Scherrer

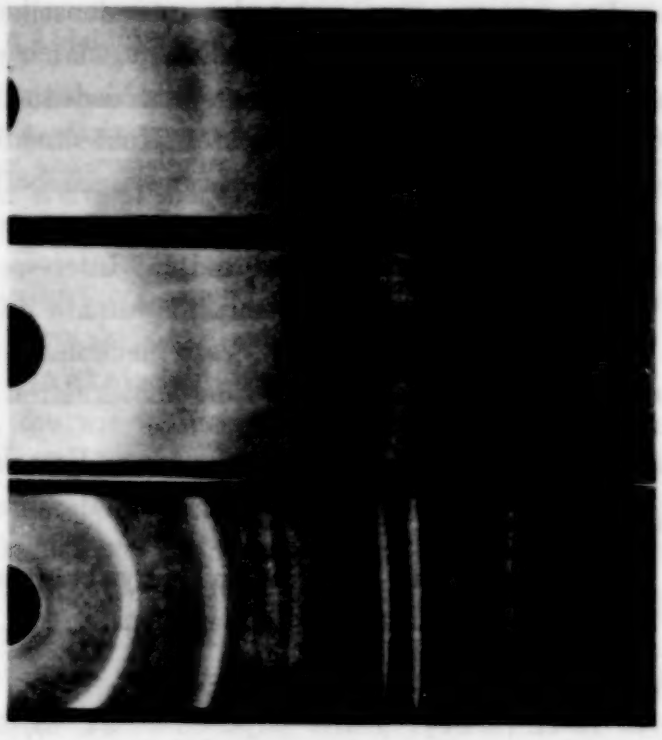


Fig. 1.

mittels einer offenen Ionenröhre mit Kupferantikathode und mit einem Nickelfilter bei einer maximalen Spannung von 30 kV und einer Belichtungsdauer von 14000 mA-Minuten aufgenommen. Die Stäbchen des untersuchten Materials von 1 mm Durchmesser wurden bei leichter Benetzung mit Amylacetat von ganz geringem Zelluloidgehalt gepreßt. Zu den Aufnahmen benutzten wir den Doppel-Röntgenfilm von „Agfa".

Unsere Aufnahmen zeigen in Gegenüberstellung drei unter völlig gleichen Bedingungen erhaltene Debyegramme: hydrophobe Kohle (Nr. 75b), quasihydrophile Kohle (Nr. 73e) und Graphit*.

* Die Debyegramme der hydrophoben Kohle Nr. 5 und der quasihydrophilen Kohle Nr. 59 gaben ein analoges Bild.

Diese Gegenüberstellung lehrt einwandfrei und ohne jeden Zweifel, daß *von irgendeinem Unterschied in der röntgenoskopischen Struktur der beiden von uns untersuchten Kohlenmodifikationen (hydrophobe und quasihydrophile) wie auch von einem Übergang der amorphen hydrophoben Kohle Nr. 75 b in eine kristallinische graphitartige Form (in der Kohle Nr. 73 e) keine Rede sein kann.* Die Debyegramme der hydrophoben und quasihydrophilen Kohle sind (ungeachtet der großen Verschiedenheit ihrer Adsorptionseigenschaften) identisch, unterscheiden sich jedoch gleichzeitig schroff von dem Debyegramm für Graphit, das unter denselben Bedingungen aufgenommen ist und sich nur durch die Belichtungsdauer unterscheidet*.

Demnach müssen wir die Hypothese einer Verschiedenheit der röntgenoskopischen Struktur der von uns untersuchten Kohlenmodifikationen zur Erklärung der Unterschiede ihrer Adsorptionseigenschaften mit aller Sicherheit ablehnen.

Wir müssen gestehen, daß dieser Umstand das Interesse des Physikers an dem Problem einer Inversion der Adsorptionseffekte durch Kohlen in bedeutendem Maße vermindert, da die Verschiedenheit dieser Effekte nicht mehr den spezifischen Eigenschaften des molekularen Feldes an der Oberfläche des Adsorbens $\left(\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi}\right)$, sondern anderen Ursachen (z. B. der Ultraporosität usw.)** zuzuschreiben ist.

Moskau, Laboratorium für Physik und physikalische Chemie des Staatlichen Forschungsinstituts für Baumaterialien.

---

* Belichtungsdauer für Graphit 10000 mA-Min.

** Siehe z. B. H. H. Lowry, Journ. phys. chem. **34**, 63, 1930.

(Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Kontaktpotentiale. I.

Versuch einer Messung der Kontaktpotentiale zwischen Metallen und Isolatoren.

Von **Friedrich Poledník** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1930.)

Es wird eine Elektrometermethode beschrieben, mit deren Hilfe es möglich war, Kontaktpotentiale zwischen einer Anzahl von Metallen einerseits und Glas bzw. Quarz andererseits im Hochvakuum völlig reproduzierbar zu messen. Die gemessenen Werte stehen mit den Schmelztemperaturen der untersuchten Metalle in eindeutigem funktionalem Zusammenhang.

§ 1. Einleitung. Während das Quadrantenelektrometer vielfach zur Messung von Kontaktpotentialen benutzt wurde, ist eine analoge Verwendung des Hankelschen Einfadenelektrometers bisher nicht erfolgt.

Versuche, die wir in dieser Hinsicht ausführten, haben nun gezeigt, daß es bei der üblichen Anordnung des Elektrometers nicht möglich ist, die zahlreich auftretenden Erscheinungen in eindeutiger Weise aufzulösen.

Dagegen kamen wir dann einfach zum Ziele, als wir Fäden aus Isoliermaterial benutzten, denen im Moment der Messung jegliche Oberflächenleitfähigkeit entzogen wurde.

Auf diese Weise war es möglich, die Kontaktpotentiale einer Reihe von Metallen gegen Quarz und Glas zu messen. Die Versuchsergebnisse wurden durch Eichung unter Heranziehung einer Hilfsapparatur ausgewertet.

Was die Theorie des Kontakteffektes und die Deutung der erhaltenen Resultate anbetrifft, sei auf die als dritte dieser Reihe folgende Arbeit von Fürth hingewiesen.

Im folgenden soll eine Beschreibung der Methode, der Apparatur, der Versuchsergebnisse sowie deren Auswertung gegeben werden*.

§ 2. Die Methode. Das Hankelsche Elektrometer besteht bekanntlich im wesentlichen aus einem Kondensator, zwischen dessen Platten ein Metall- bzw. ein leitend gemachter Quarzfaden angebracht ist. Dieser Faden erfährt aber selbst im ungeladenen Zustande nur dann keine Ablenkung, wenn er sich genau in der Mitte der gleich hoch, aber mit ent-

* Vgl. auch die vorläufigen Mitteilungen: F. Poledník, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 23, 1928; Lotos 1930.

gegengesetztem Vorzeichen geladenen Kondensatorplatten befindet. Praktisch ist natürlich die geforderte Mittellage nie vollkommen genau zu bekommen und man erhält daher stets diese durch Influenzierung des Fadens hervorgerufene Ablenkung desselben, welche um so größer wird bzw. um so störender wirkt, je empfindlicher die ganze Apparatur ist. Auch ein feuchter, d. h. überhaupt ein in Luft befindlicher Quarz- oder Glasfaden (der immer als feucht anzusehen ist) verhält sich ganz analog.

Die geschilderte Erscheinung tritt aber nicht ein, wenn der aus einem Isoliermaterial bestehende Faden vollkommen trocken gemacht wird, was am besten bei geeignetem Aufbau durch Evakuierung der ganzen Apparatur geschieht.

Man erhält nun auch bei vollkommen trockenem Faden, von dem alle etwaige Ladungen vorher auf das sorgfältigste entfernt wurden, bei Anlegung einer Spannung an die Kondensatorplatten einen Ausschlag, den man auf den ersten Blick geneigt wäre, mit der oben geschilderten Erscheinung zu verwechseln.

Tatsächlich handelt es sich jedoch hier, wie man sich leicht überzeugen kann, um etwas ganz anderes. Zunächst ist die Größe des erhaltenen Ausschlages unabhängig davon, ob sich der Faden in der Mitte oder an einer beliebigen anderen Stelle des elektrischen Feldes zwischen den Kondensatorplatten befindet.

Ferner erhält man beim Kommutieren der Spannung einen gleich großen Ausschlag in entgegengesetzter Richtung, während bei dem früher geschilderten Feldeffekt der Ausschlagssinn von der momentanen Polarität der Platten gar nicht abhängt.

Es zeigt also das Elektrometer in diesem Falle eine auf dem Faden verbliebene Ladung an.

Weitere Versuche ergaben nun, daß die Größe des Ausschlages bei gleichbleibender Dicke des Quarz- bzw. Glasfadens nur von dem Metall abhing, in welchem der entsprechende Faden eingespannt war.

Man beobachtet also hier das Auftreten einer Ladung, die offensichtlich an der Kontaktstelle Metall/Isolator entsteht.

Die Deutlichkeit dieses Effektes zusammen mit der sicheren und genauen Ablesemöglichkeit haben dazu bewogen, diese Methode direkt für die Messung der K. P. von Metallen gegen Glas und Quarz auszubilden.

Der Vorgang war der folgende: Es wurden zunächst Metallstückchen V-förmiger Gestalt und gleicher Größe aus allen zu untersuchenden Metallen hergestellt. Die Reinigung wurde bei allen peinlich genau gleich ausgeführt. Die Metalle wurden abgeschmirgelt, in destilliertem Wasser

gewaschen und in Luft langsam getrocknet. Sodann wurden Quarz- und Glasfäden gleicher Dicke und Länge, die durch vorhergehendes Ausglühen vollkommen ladungsfrei gemacht wurden, in feuchtem Zustande in die entsprechenden Metallstückchen eingeklemmt. Das Ganze wurde nun mit Hilfe einer reißfederähnlichen Vorrichtung so zwischen die Platten eines Kondensators gebracht, daß der 1,5 cm lange Faden zur Gänze in das elektrische Feld hineinragte. Durch Evakuierung der ganzen Apparatur wurde die vollkommene Trocknung des Fadens erreicht, und die in diesem Zustande nach Anlegung einer Spannung an die Kondensatorplatten erfolgenden Ausschläge des Fadens wurden mittels eines Mikroskops gemessen.

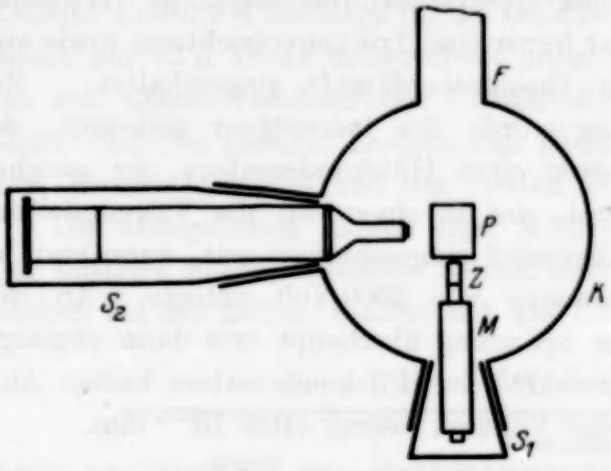


Fig. 1.

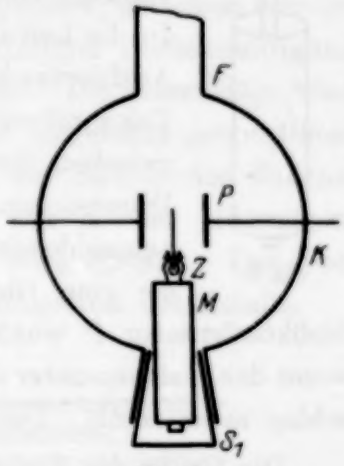


Fig. 2.

§ 3. Die Apparatur. Eine schematische Darstellung der verwendeten Apparatur gibt Fig. 1 und 2. In einem Glaskolben K, der durch zwei Glasschliffe S_1 und S_2 abgeschlossen werden konnte, waren zwei gleichartige Elektroden P eingeschmolzen. Die Elektroden endigten in zwei parallel gestellten Platten von 2 cm Länge und 1 cm Breite. Ihre gegenseitige Entfernung betrug 0,8 cm. Im Schliff S_1 war die in Fig. 3 dargestellte reißfederähnliche Klemmvorrichtung Z befestigt, die durch acht Stellschräubchen L, die sich in einem Stahlmantel M befanden, seitlich bewegt, aber auch gehoben und gesenkt werden konnte. Die Enden von Z waren mit Schwefel überzogen (U). Zwischen diese wurden V-förmige Metallstückchen *Me* stets gleicher Größe aus dem zu untersuchenden Metall gebracht, in welche je nach dem Versuch ein Quarz- bzw. Glasfaden von 1,5 cm Länge eingeklemmt und hierauf durch Anziehen des Stellschräubchens T fixiert wurde. Die ganze Vorrichtung war ihrerseits wieder im Schliff S_1 so befestigt, daß der Faden zur Gänze in das elektrische Feld des Kondensators hineinragte.

Im Schliff S_2 waren Okular und Objektiv eines Mikroskops angebracht, die zwecks Vermeidung allzu großer Metallmassen im Vakuum einfach durch ein Glasrohr miteinander verbunden waren. Dieses primitive Mikroskop wurde vor Beginn sämtlicher Messungen auf den Mittelpunkt des zwischen den Kondensatorplatten befindlichen Raumes eingestellt und nachher nicht mehr geändert. Mit Hilfe der in Fig. 3 abgebildeten Vorrichtung und durch kleine Drehungen am Glasschliff S_1 konnte eine scharfe Einstellung des Fadens erreicht werden.

Fig. 3.

Zur Evakuierung diente der Ansatz F in Fig. 1 und 2. Als Vorvakuumpumpe wurde eine Zenkopumpe und für das Hochvakuum eine Volmer-Quecksilberdiffusionspumpe verwendet. In die Leitung war ferner eine Trockenvorrichtung sowie eine Ausfriertasche für Quecksilberdämpfe eingeschaltet. Zur Vakuumbestimmung wurde der Ionenstrom gemessen, der zwischen den Platten eines Hilfskondensators der gleichen Dimensionen auftrat, der in einem an die Vakuumleitung angeschlossenen Glasgefäß eingeschlossen war, wenn man an sie eine Gleichspannung von 2900 Volt anlegte. An den Meßkondensator P wurde eine Spannung überhaupt erst dann angelegt, wenn das Galvanometer im Stromkreis des Hilfskondensators keinen Ausschlag mehr ergab. Das erzielte Vakuum betrug etwa 10^{-5} mm.

Die Größe der Fadenablenkung nach Anlegung der Spannung wurde an einem Okularmikrometer abgelesen. Ein Skalenteil desselben entsprach $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ cm.

Die verwendete Gleichspannung wurde einer Gleichrichteranlage entnommen, welche die von einem Dreiphasentransformator auf 2900 Volt hinauftransformierte Lichtleitungswechselspannung (120 Volt) mittels Glühkathodenröhren gleichrichtete. Diese Gleichspannung von 2900 Volt wurde bei allen Versuchen an die Kondensatorplatten P (Fig. 1) angelegt.

§ 4. Die Ausführung der Messungen und deren Ergebnisse. Die schon in § 2 erwähnten V-förmigen Metallstückchen wurden aus folgenden Metallen hergestellt:

Pt, Fe, Cu, Au, Ag, Al, Mg, Zn, Pb, Sn.

Von den in genügender Anzahl vorhandenen Quarzfäden wählten wir solche aus, deren Dicke genau 12 μ betrug. Die Glasfäden wurden vor jedem Versuch neu hergestellt, jedoch verwendeten wir solche von 24 μ Dicke, weil deren Erzeugung leichter gelang. Daher sind die Messungen mit diesen nicht so genau, d. h. geringfügige Unterschiede bei einzelnen Metallen,

die bei Quarz noch deutlich meßbar sind, waren in diesem Falle nicht mehr nachweisbar. Die Fäden wurden deshalb in feuchtem Zustande mit den Metallen in Berührung gebracht, um sicher zu sein, daß sich bei allen Versuchen eine gleichartige Elektrizitätsverteilung nach der Berührung auf dem Faden einstellte. Durch die nachfolgende Trocknung durch Evakuierung wurde diese einmal hergestellte Verteilung gewissermaßen fixiert.

In Tabelle 1 sind die Versuchsreihen gegen Quarz und Glas wiedergegeben. Die Ausschläge (angegeben in Teilstrichen des Okularmikrometers) sind unmittelbar miteinander vergleichbar und der Aufladung proportional. Die erste Kolonne gibt die Ausschläge für die Quarzfäden. In der zweiten Kolonne sind die Ausschläge für die Glasfäden angeführt; dieselben wurden jedoch auf 12 μ Dicke umgerechnet unter gleichzeitiger Berücksichtigung des von Quarz verschiedenen Elastizitätsmoduls. Die Ausschläge sind bekanntlich bei gleicher Ladung und Fadenlänge umgekehrt proportional dem Elastizitätsmodul und der vierten Potenz des Radius des Fadens.

Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus je vier Messungen. Der mittlere Fehler derselben beträgt maximal etwa 0,9 Skt. Das Vorzeichen bei den Zahlen bezieht sich auf den Ladungssinn des Metalls.

Tabelle 1.

Metall	Ausschläge in Teilstrichen	
	Quarz	Glas
Platin	+ 31,5	+ 16,3
Eisen	+ 28,3	+ 16,3
Kupfer	+ 22,7	+ 8,2
Gold	+ 22,7	+ 8,2
Silber	+ 20,1	+ 8,2
Aluminium . . .	+ 13,1	+ 2,0
Magnesium . . .	+ 13,1	+ 2,0
Zink	+ 6,4	— 4,1
Blei	+ 2,3	— 8,5
Zinn	— 4,2	— 16,1

§ 5. Eichung der Apparatur mit Hilfe eines Modellversuchs. Um nun aus den gefundenen Werten die Kontaktpotentialdifferenzen Metall/Dielektrikum zu erhalten, war es nötig, einen Hilfsversuch auszuführen. In Wirklichkeit handelte es sich um nichts anderes als um eine Eichung, die so auszuführen war, daß der Glas- bzw. Quarzfaden eine bekannte Potentialdifferenz gegen Erde erhielt. Um aber nicht wieder mit den K. P. rechnen zu müssen, war es nötig, solche Aufladungsspannungen zu benutzen, denen gegenüber die K. P. zu vernachlässigen waren. Die Feinheit der Apparatur gestattete es natürlich nicht, diese Messungen mit ihr selbst

auszuführen, sondern es mußte zu diesem Zwecke eine zweite Apparatur aufgestellt werden.

Im Prinzip war diese mit der ursprünglichen identisch, nur wurden alle Ausmaße ähnlich vergrößert. Daher machten sich die in § 2 beschriebenen Schwierigkeiten noch nicht bemerkbar, weswegen eine Evakuierung überflüssig wurde.

Das Schema dieses Modellversuchs ist aus Fig. 4 ersichtlich. Ein Glasfaden von 8,5 cm Länge und 0,008 cm Dicke wurde in eine Metallklemme eingeklemmt, an deren oberem Ende ein Kondensator von 200 cm

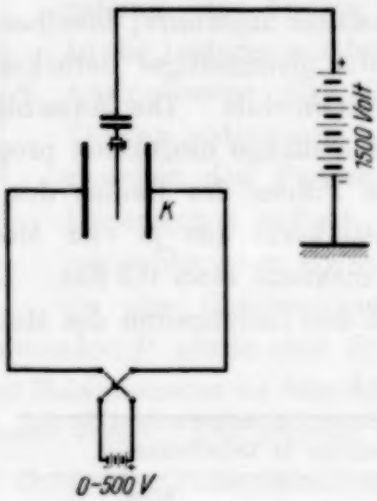


Fig. 4.

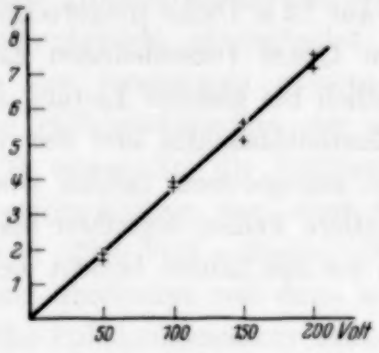


Fig. 5.

Kapazität befestigt war. Als Spannungsquelle zur Aufladung der Kondensatorplatten K wurde eine Glühkathodengleichrichteranlage benutzt, die Gleichspannungen von 0 bis 500 Volt hergab*. Die Art der Aufladung des Glasfadens ist aus der Fig. 4 ersichtlich. Die hier verwendete Spannung von 1500 Volt wurde dem in § 3 erwähnten Gleichrichter entnommen. Der Faden wurde vor Beginn der Messungen einmal angefeuchtet. Mittels des in der Fig. 4 eingezeichneten Kommutators konnte die Polarität der Platten gewechselt werden. Wie übrigens aus den weiter unten stehenden Tabellen ersichtlich ist, waren die Ausschläge bei Kommutierung entgegengesetzt symmetrisch, so daß eine unmittelbare Vergleichung mit den Kontaktpotentialmessungen möglich war. Der Abstand der Platten K betrug 3 cm. Zur Ablesung der Fadenablenkung wurde ein Fernrohr mit Okularmikrometer verwendet. Einem Teilstrich desselben entsprachen in

* Eine kurze Beschreibung dieser Apparatur findet man bei R. Fürth, Phys. ZS. **30**, 951, 1929.

Wirklichkeit 0,06 cm. Nachstehend zwei Tabellen, welche je zwei Messungen pro Kommutatorstellung enthalten.

Tabelle 2 (Kommutatorstellung 1).

Spannung an den Kondensatorplatten in Volt	Ausschläge des mit 1500 Volt aufgeladenen Glasfadens in Teilstrichen des Okularmikrometers	
50	1,7	1,9
100	3,8	3,9
150	5,1	5,6
200	7,2	7,6
250	—	—

Tabelle 3 (Kommutatorstellung 2).

Spannung an den Kondensatorplatten in Volt	Ausschläge des mit 1500 Volt aufgeladenen Glasfadens in Teilstrichen des Okularmikrometers	
50	1,9	1,9
100	3,8	3,9
150	5,3	5,5
200	7,5	7,6

Diese Messungen wurden bei ganz in das elektrische Feld hineintauchendem Faden gemacht. Um nun zu sehen, inwiefern die Messungen von der Eintauchtiefe beeinflußt werden, wurden diese Messungen bei verschiedener Eintauchtiefe wiederholt. Dabei ergab sich, daß selbst dann, wenn nur mehr ein Drittel des Fadens in das Feld hineinragte, noch keine wesentliche Änderung der Ausschläge eintrat. Hieraus kann man schließen, daß der größte Teil der Ladung des Fadens an seiner Spitze konzentriert sein muß.

Die vorstehende Fig. 5 gibt die graphische Darstellung der Tabelle 2 und 3. Wie man sieht, sind die Ausschläge den angelegten Spannungen proportional.

Da bei gegebener Ladungsverteilung auf dem Faden cet. par. der Ausschlag in einem gegebenen Felde der Gesamtladung auf dem Faden proportional sein muß, folgt mittels der bekannten Formel für die Verbiegung eines einseitig eingespannten Stabes unter der Wirkung einer Biegungskraft für die Größe s des Ausschlags der Ausdruck

$$s = A \cdot \frac{l^3 \varphi C}{E r^4} \cdot \mathfrak{E}, \qquad (1)$$

worin l die Länge des Fadens, r seinen Radius und E seinen Elastizitätsmodul bezeichnet, ferner φ das Potential des Fadens gegen Erde, C seine Kapazität gegen Erde und $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke im Kondensator

bedeutet. Die Konstante A hängt von der Ladungsverteilung auf dem Faden ab.

Die Formel (1) kann sowohl auf den eigentlichen Meßversuch als auch auf den oben beschriebenen Modellversuch angewendet werden, da ja, wie erwähnt, beide Anordnungen sich voneinander nur durch die Dimensionen unterschieden. Nehmen wir an, daß aus diesem Grunde, wie zu erwarten ist, auch die Ladungsverteilung auf den Fäden in beiden Fällen übereinstimmt, dann ist die Konstante A in beiden Fällen identisch, man kann daher die Gleichung (1) dazu benutzen, um bei Kenntnis der übrigen darin enthaltenen Größen das Potential des Fadens gegen Erde im eigentlichen Meßversuch zu ermitteln.

Bezeichnet man alle auf den Modellversuch bezüglichen Größen mit dem Index 1 und die auf den eigentlichen Versuch bezüglichen Größen mit dem Index 2, dann folgt für die zu ermittelnde Größe φ_2 aus (1) die Gleichung

$$\varphi_2 = \frac{\varphi_1 E_2 r_2^4 l_1^3 C_1 \mathfrak{E}_1}{s_1 E_1 r_1^4 l_2^3 C_2 \mathfrak{E}_2} \cdot s_2. \tag{2}$$

Die zu messenden Kontaktpotentiale zwischen Faden und Metall unterscheiden sich von φ_2 durch eine additive Konstante. Wir wollen von dieser Konstanten voraussetzen, daß sie für alle untersuchten Kombinationen den gleichen Wert hat. Diese Voraussetzung dürfte wohl nicht streng erfüllt sein, doch ist es zweifellos gestattet, die unter dieser Annahme erhaltenen Werte als gute Annäherungen an die wirklichen K. P. anzusehen. Die absoluten Werte der Konstanten sind mit der verwendeten Methode prinzipiell nicht zu ermitteln.

Die zur Auswertung der Gleichung (2) nötigen Zahlenwerte ergeben sich wie folgt:

Gemäß den Angaben in § 4 bzw. § 5 betrug die Länge und der Radius der verwendeten Fäden:

$$r_2 = 6 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}, \quad l_2 = 1{,}5\,\text{cm},$$
$$r_1 = 4 \cdot 10^{-3}\,\text{cm}, \quad l_1 = 8{,}5\,\text{cm}.$$

Die Elastizitätsmoduln der Fäden wurden aus Torsionsschwingungen bestimmt zu

$$E_2 = 6000\ \text{kg/mm}^2, \quad E_1 = 6500\ \text{kg/mm}^2.$$

Gemäß den obigen Angaben war die an den Faden im Modellversuch angelegte Spannung

$$\varphi_1 = 1500\ \text{Volt}.$$

Die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}_2$ ergibt sich gemäß § 3 zu

$$\mathfrak{E}_2 = 2900/0{,}8 \text{ Volt/cm}.$$

Aus der Fig. 5 folgt schließlich für den Quotienten C_1/s_1, wenn man s in Zentimeter statt in Skalenteilen mißt:

$$\frac{\mathfrak{E}_1}{s_1} = 55/6 \cdot 0{,}06 \text{ Volt/cm}^2.$$

Die Fadenkapazitäten wurden aus den Dimensionen der Fäden aus der für sehr langgestreckte Rotationsellipsoide gültigen Formel

$$\frac{1}{C} = \frac{2}{l} \log \text{nat} \frac{l}{r} \tag{3}$$

berechnet und ergaben sich so unter Zugrundelegung der obigen Zahlenwerte zu

$$C_1 = 1/1{,}80 \text{ cm}, \quad C_2 = 1/10{,}2 \text{ cm}.$$

Setzt man die so erhaltenen Werte in die Formel (2) ein, so ergibt sich

$$\varphi_2 = 0{,}0706 \cdot h/\text{Volt},$$

wenn h den Ausschlag in Skalenteilen bedeutet. Um also aus den Werten der Tabelle 1 die Kontaktpotentiale (bis auf eine unbekannte additive Konstante) in Volt zu erhalten, muß man sie mit dem Faktor 0,071 multiplizieren.

§ 6. Versuch einer direkten Eichung der Apparatur. Prinzipiell müßte es auch möglich sein, ohne den in § 5 beschriebenen Modellversuch die Meßapparatur so zu eichen, daß man aus den beobachteten Fadenausschlägen die K. P. berechnen könnte, wenn man die Verteilung der Elektrizität auf dem Faden kennen würde, da man zu diesem Zwecke ja bloß die elastische Kraft des abgelenkten Fadens der Kraft des Feldes auf den Faden gleichsetzen muß.

Nun ist diese Ladungsverteilung in Wirklichkeit nicht bekannt. Durch Vergleich mit der Ladungsverteilung auf einem isolierten Konduktor, dessen Länge sehr groß gegen seine Dicke ist, erscheint es plausibel, wenn man die Annahme macht, daß die Ladung im wesentlichen an den Enden des Fadens angehäuft ist. Hierfür spricht auch die an dem Modellversuch gemachte und in § 5 erwähnte Beobachtung. Für eine angenäherte Berechnung dürfte es also genügen, anzunehmen, daß die Gesamtladung $2e$ des Fadens zur Hälfte an der freien Spitze und zur Hälfte an dem anderen, eingespannten Ende des Fadens sitzt.

In diesem Falle beträgt die vom elektrischen Felde auf das freie Ende des Fadens ausgeübte Kraft

$$K_1 = e \cdot \mathfrak{E}_2. \tag{4}$$

Andererseits ist die elastische Kraft des abgelenkten Fadens nach bekannten Formeln der Elastizitätstheorie unter Benutzung der in § 5 eingeführten Bezeichnungen gleich

$$K_2 = \frac{3 E_2 r_2^4 \pi s_2}{4 l_2^3}. \tag{5}$$

Durch Gleichsetzung der Ausdrücke (4) und (5) und Auflösung nach e ergibt sich

$$e = \frac{3 E_2 r_2^4 \pi s_2}{4 l_2^3 \mathfrak{E}_2}$$

und hieraus das gesuchte Potential φ_2 gemäß der Beziehung

$$\varphi_2 = \frac{2 e}{C_2} \tag{6}$$

zu

$$\varphi_2 = \frac{3 E_2 r_2^4 \pi s_2}{2 C_2 l_2^3 \mathfrak{E}_2}. \tag{7}$$

Setzt man in (7) die Zahlenwerte des § 5 ein, so erhält man schließlich

$$\varphi_2 = 0{,}062 \cdot h \text{ Volt},$$

worin wieder h den Ausschlag in Skalenteilen bedeutet. Der auf diesem Wege ermittelte Umrechnungsfaktor stimmt also, wie man sieht, mit dem durch den Modellversuch bestimmten Faktor so gut überein, wie man es in Anbetracht der stark schematisierten Berechnung erwarten kann.

§ 7. Die Resultate und ihre Diskussion. Gemäß den Resultaten der beiden vorstehenden Paragraphen können wir nun, bis auf eine nicht weiter mit dieser Methode bestimmbare additive Konstante, die K. P. der untersuchten Metalle gegen Quarz und gegen Glas aus der Tabelle 1 ermitteln, die in der folgenden Tabelle 4 eingetragen sind. Die erste Spalte enthält das Metall, die zweite Spalte das K. P. gegen Quarz und die dritte Spalte das K. P. gegen Glas gemessen in Volt (bis auf eine additive Konstante); das Vorzeichen bezieht sich hierbei auf den Ladungssinn des Metalls.

In der obigen Tabelle sind die Metalle nach der Größe der K. P. gegen die beiden Isolatoren geordnet. Man sieht, daß die erhaltene Reihenfolge für beide Isolatoren die gleiche ist.

Schon ein flüchtiger Blick auf die erste Spalte der Tabelle 4 läßt die auffallende Tatsache erkennen, daß darin die schwer schmelzbaren Metalle oben und die leicht schmelzbaren unten stehen. Dies führt auf die Vermutung, ob nicht zwischen den K. P. und den Schmelzpunkten der Metalle ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht. Diese Vermutung bestätigt sich,

Tabelle 4.

Metall	K. P. in Volt gegen		Schmelztemperatur in °C
	Quarz	Glas	
Platin	+ 2,22	+ 1,15	1760
Eisen	+ 1,99	+ 1,15	1500
Kupfer	+ 1,60	+ 0,58	1084
Gold	+ 1,60	+ 0,58	1064
Silber	+ 1,42	+ 0,58	961
Aluminium	+ 0,93	+ 0,14	660
Magnesium	+ 0,93	+ 0,14	630
Zink	+ 0,45	− 0,29	419
Blei	+ 0,16	− 0,60	327
Zinn	− 0,30	− 1,14	232

wenn man die vierte Kolonne der Tabelle betrachtet, in der die Schmelztemperaturen in Celsiusgraden eingetragen sind: man sieht, daß die Reihe

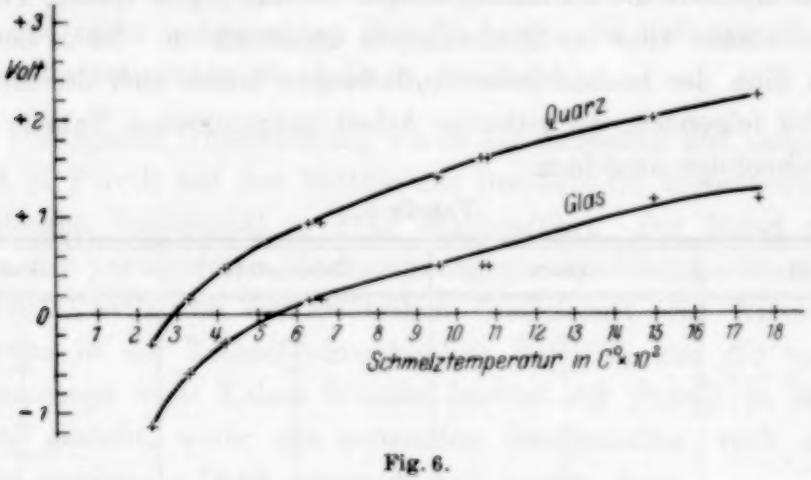


Fig. 6.

der Metalle, geordnet nach den Schmelztemperaturen genau mit der Reihe übereinstimmt, in der sich die Metalle nach der Größe der Aufladung gegen die beiden Dielektrika anordnen.

Der Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und K. P. wird deutlicher, wenn man in einem Diagramm als Abszissen die Schmelztemperaturen und als Ordinaten die K. P. der Tabelle 4 aufträgt. Die Punkte ordnen sich auf zwei glatten Kurven, die annähernd parallel verlaufen.

Wie in der als dritte in dieser Reihe folgenden Arbeit von Fürth näher ausgeführt wird, steht nicht nur die Tatsache des gesetzmäßigen Zusammenhangs zwischen Schmelztemperatur und K. P., sondern auch die Form der gefundenen Kurven in bester Übereinstimmung mit der

zum erstenmal von Coehn und Lotz* gegebenen Deutung des Kontakteffekts als Überlagerung einer Ionen- und einer Elektronenabgabe vom Metall an das Dielektrikum.

Will man die erhaltenen Resultate mit früheren Ergebnissen anderer Autoren vergleichen, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß fast alle älteren Untersuchungen über Berührungs- bzw. Reibungselektrizität zwischen Metallen und Isolatoren nicht unter den Bedingungen angestellt wurden, unter denen sie, wie man seit den zitierten Arbeiten von Coehn weiß, allein eindeutig reproduzierbar sind, nämlich im Hochvakuum unter Ausschluß von Feuchtigkeit und an tadellos gereinigten Flächen. In der Tat haben auch alle diese Untersuchungen keine eindeutigen Resultate ergeben**. Die einzige Untersuchung, die man nach diesen Gesichtspunkten zum Vergleich mit der vorliegenden heranziehen kann, ist die zitierte Arbeit von Coehn und Lotz, die nach einer von der hier verwendeten ganz verschiedenen Methode die Aufladung einiger Metalle gegen Quarz, Felsenglas und gewöhnliches Glas im Hochvakuum untersuchten. Nach der Größe und dem Sinn der beobachteten Aufladungen lassen sich die Metalle in der aus der folgenden, der zitierten Arbeit entnommenen Tabelle ersichtlichen Reihenfolge anordnen.

Tabelle 5.

Metall	Quarz	Felsenglas	Glas
Platin	+	+	+
Silber	+	+	+
Quecksilber	+	+	+
Kupfer	+	+	+
Blei	+	+	−
Zinn	+	−	−
Cadmium	+	−	−
Zink	−	−	−

Wenn die Reihenfolge der Metalle in der Tabelle 5 auch nicht durchweg mit der von Tabelle 4 übereinstimmt, so ist doch auch hier deutlich zu erkennen, daß am oberen Ende wiederum die schwer schmelzbaren, am unteren Ende die leicht schmelzbaren Metalle stehen. Nur das Quecksilber bildet hier eine Ausnahme, doch ist gerade dieses Metall gegen Spuren von Verunreinigungen äußerst empfindlich, indem schon Zusätze von

* A. Coehn u. A. Lotz, ZS. f. Phys. **5**, 242, 1921; A. Coehn u. A. Curs, ebenda **29**, 186, 1924.

** Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung von A. Coehn über Berührungs- und Reibungselektrizität in Handb. d. Phys., Bd. XIII, Kap. 9, S. 332 ff., ferner Erg. d. exakten Naturw. **1**, 175, 1922.

0,001% eines Alkalimetalls bewirken, daß es seinen Ladungssinn gegen Glas umkehrt.

Indirekt kann auch zum Vergleich mit der vorliegenden Untersuchung eine von Millikan und Winchester* durchgeführte Messung der Elektronenemission verschiedener Metalle unter der Einwirkung von ultraviolettem Licht herangezogen werden, da gemäß der erwähnten Theorie von Coehn zu erwarten ist, daß sich die Metalle nach der Größe dieser Elektronenemission in derselben Reihe anordnen werden, wie nach der Größe der K. P. gegen ein Dielektrikum, das zur Aufnahme von Elektronen befähigt ist (wie Glas oder Quarz), derart, daß das Metall mit der größten Emission auch gleichzeitig die stärkste positive Aufladung zeigt. In der Tat ergaben die Messungen von Millikan und Winchester die folgende Reihe: Kupfer, Gold, Nickel, Messing, Silber, Eisen, Aluminium, Magnesium, Antimon, Zink, Zinn. Diese Reihe stimmt mit der von Tabelle 4, wie man sieht, bis auf die Stellung des Eisens, vollkommen überein. Auch die von uns nicht untersuchten Metalle passen bis auf das Nickel nach ihrer Schmelztemperatur ebenfalls in die Reihe.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung und unter Leitung von Prof. R. Fürth mit den Mitteln des Instituts für theoretische Physik der Deutschen Universität in Prag durchgeführt. Die Mittel zur Konstruktion der verwendeten Hochspannungsgleichrichteranordnung wurden Herrn Prof. Fürth von der Deutschen Gesellschaft der Wissenschaften und Künste in der Tschechoslowakischen Republik und die verwendete Diffusionspumpe vom Kaiser Wilhelm-Institut für Physik in Berlin zur Verfügung gestellt, wofür den genannten Gesellschaften auch an dieser Stelle der ergebenste Dank ausgesprochen werden möge.

Prag, im September 1930.

---

* R. A. Millikan u. W. Winchester, Phys. Rev. **24**, 116, 1907.

(Aus dem Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Kontaktpotentiale. II.

Ein Versuch zur Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Salzen und ihren gesättigten Lösungen.

Von **Marianne Lederer** in Prag.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1930.)

Es wird eine der Thomsonschen Elektrometermethode verwandte Meßanordnung beschrieben, die zur Untersuchung der Kontaktpotentiale zwischen festen Salzen und ihren gesättigten Lösungen geeignet ist. Aus den Messungen lassen sich zwar nicht die Absolutwerte dieser Potentiale, wohl aber ihre Differenzen zwischen je zwei Salzen berechnen. Die Methode wird auf eine Anzahl von Salzkombinationen angewendet; die Resultate werden mit ihren Fehlergrenzen angegeben.

§ 1. Problemstellung. Das Zustandekommen der Kontaktpotentiale zwischen zwei Phasen erklärt man heute damit, daß, ganz allgemein, je eine Phase für die Ionen der anderen eine Affinität besitzt, vermöge welcher sich diese nach bestimmten Teilungskoeffizienten in ihr „auflösen". Jedes Ion einer Phase soll also einer anderen gegenüber eine bestimmte „Lösungstension" haben, und es müßte dadurch, daß die eine Ionenart in größeren Mengen in Lösung geht als die andere, eine weitgehende Trennung der Elektrizitäten eintreten. Nun entsteht aber durch das Voraneilen der einen Ionenart ein starkes elektrisches Feld, welches diese wieder zurückhält und zur Entstehung einer Doppelschicht Anlaß gibt. Die auf diese Art entstandenen Potentialdifferenzen nennt Nernst „Verteilungspotentiale".

Insbesondere muß sich nach dieser Auffassung auch zwischen einem festen Salz und seiner gesättigten Lösung bei ihrer Berührung ein Kontaktpotential ausbilden. Wenn die Lösung gesättigt ist, so heißt das, daß einem weiteren Austritt der Ionen aus dem Salz der osmotische Druck der Ionen in der Lösung entgegenwirkt, und es kommt zu einem statistischen Gleichgewicht zwischen osmotischem Druck und Lösungstension, indem immer an einer Stelle Ionen in Lösung gehen, während sie an einer anderen Stelle wieder abgeschieden werden. (Dieses Gleichgewicht ist abhängig von der Temperatur, im allgemeinen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu.)

Man kann nun annehmen, daß in dem Moment, wo die Lösung für die eine Ionenart bereits gesättigt ist, immer noch eine Affinität für die andere mit dem größeren Teilungskoeffizienten besteht. Es werden daher von der letzteren weitere Ionen in Lösung gehen. Die anderen werden in das Salz zurückgetrieben und es muß also auch hier zur Ausbildung einer Doppelschicht kommen.

Bis heute fehlen genauere Angaben über das elektrische Verhalten eines Salzes seiner gesättigten Lösung gegenüber. Wenn es möglich wäre, die Größe dieses Potentialsprunges zu messen, so hätte man damit ein Maß für die Größe der Affinitäten, welche das Lösungsmittel auf die verschiedenen Ionenarten ausübt, was wiederum zur Klärung des ganzen Lösungsmechanismus der Salze bzw. der Kristalle beitragen würde.

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, die zu dem Zwecke angestellt wurden, um diese Frage experimentell zu lösen. Bezüglich der Deutung der Resultate sei auf die folgende (III.) Mitteilung dieser Reihe von Fürth verwiesen.

§ 2. Methodische Schwierigkeiten und Vorversuche. Bei der Messung von Kontaktpotentialen ergeben sich große Schwierigkeiten. Es handelt sich ja vor allem um einen Oberflächeneffekt, da die Affinitäten nur in der Entfernung der Ionenatmosphären wirken können, also in Abständen von der Größenordnung 10^{-7} cm. Die Beschaffenheit der Oberfläche muß daher eine große Rolle spielen.

Es ist also von wesentlicher Bedeutung, die Oberflächen der zu untersuchenden Substanzen vollkommen rein zu erhalten. Dies aber ist von vornherein nicht immer der Fall, da man auch mit den an der Oberfläche adsorbierten Gasen bzw. deren Ionen zu rechnen hat. Die Versuche werden daher jetzt im allgemeinen so ausgeführt, daß man die Oberflächen, wo es möglich ist, z. B. bei Metallen und einigen Dielektrika, durch Glühen entgast und den ganzen Versuch im Vakuum vor sich gehen läßt*.

Das sind Bedingungen, welche sich beim System Salz—Lösung natürlich nicht realisieren lassen. Allerdings hat man hier wieder den Vorteil, daß man eine reine Oberfläche erhalten kann, indem man einfach einen Teil von ihr weglöst. Auf das Vakuum jedoch muß man verzichten.

Es liegt nahe, den Potentialsprung so zu messen, daß man je eine metallische Verbindung mit dem Salz bzw. der Lösung einerseits und

---

* A. Coehn u. A. Lotz, ZS. f. Phys. **5**, 247, 1921; A. Coehn u. A. Curs, ebenda **29**, 189, 1924; E. Perucca, ebenda **34**, 121, 1927; **46**, 748, 1928; R. Deaglio, ebenda **51**, 280, 1928; G. Mönch, ebenda **47**, 524, 528, 1928; W. Kluge, Ann. d. Phys. **1**, 8, 1929.

einem Elektrometer andererseits herstellt, mit dem man die Spannung messen kann. Dieser Weg ist jedoch nicht gangbar, da sich an den Berührungsstellen Metall—Salz und Metall—Lösung ihrerseits wieder Potentialdifferenzen ausbilden würden und man keine Möglichkeit hätte, aus der Aneinanderreihung dieser drei Potentialsprünge den gesuchten zwischen Salz und Lösung zu bestimmen.

Wenn es sich um das System festes Dielektrikum—Flüssigkeit handelt, werden vielfach die Erscheinungen der Elektrophorese und Elektroosmose benutzt, um die Potentialdifferenzen zu ermitteln. Es wurde deshalb auch versucht, diese Methoden auf das System: Festes Salz—Gesättigte Lösung zu übertragen.

Zur Untersuchung der Kataphorese wurde eine modifizierte Kruytsche* Kammer benutzt, in der die Kristalle in ihrer gesättigten Lösung schwebend einem elektrischen Felde ausgesetzt und bei vertikaler Kammerstellung mit einem horizontalstehenden Mikroskop beobachtet werden konnten. Um möglichst kleine Kristalle zu erhalten, wurde die gesättigte Lösung bei höherer als Zimmertemperatur hergestellt und dann von oben eingefüllt. Durch die Abkühlung fielen nach einer Weile kleine Kriställchen aus und während sie im Fallen durch das Gesichtsfeld des Mikroskops wanderten, wurde eine Spannung angelegt (10 bis 120 Volt).

Es konnte jedoch kein Wandern der Kristalle gegen eine Elektrode hin beobachtet werden. Allerdings konnte die Spannung nicht beliebig gesteigert werden, da dann die Gasentwicklung und Zersetzung so stark wurden, daß die Flüssigkeit schließlich ganz unregelmäßige Strömungen aufwies.

Herrn Dr. F. Goldschmied (Prag) verdanke ich den Vorschlag, auch einen Versuch zu machen, der sein Vorbild in der Elektroosmose hat. In ein Spaltstück eines natürlichen Steinsalzkristalls von etwa 2 cm Dicke wurde ein Kanal von 1 mm Durchmesser gebohrt und in diesen ein Tropfen der gesättigten Lösung gebracht. Der Kristall wurde sodann auf isolierter Unterlage zwischen den Polen einer Influenzmschine aufgestellt. Die Pole waren abgeplattete Halbkugeln, deren ebene Flächen 6 cm Durchmesser hatten, um ein möglichst homogenes Feld zu erzielen. Aus der Funkenschlagweite konnte eine Spannung von 30 bis 40 kV ermittelt werden.

Der Tropfen bewegte sich zwar gegen die eine Elektrode zu, doch ließ sich dieses Wandern nicht kommutieren. Vielleicht war die Reibung des Tropfens zu groß und die Spannung zu gering. Sie konnte jedoch

---

* W. Kruyt, Kolloid-ZS. **32**, 91, 1923.

nicht gesteigert werden, da sonst der Funke durch den Tropfen hindurchschlug.

§ 3. Beschreibung der Meßmethode. Um den im vorhergehenden Paragraphen geschilderten Schwierigkeiten zu entgehen, wurde auf eine von Thomson* angegebene Methode zur Messung des Kontaktpotentials zwischen Metallen zurückgegriffen. Gemäß dieser Methode werden die zwei Metalle, wie die Fig. 1 zeigt, an der Stelle L zu einem flachen Ring zusammengelötet, während diametral gegenüber bei S ein Spalt zwischen ihnen frei bleibt. Über dem Ring schwebt eine Nadel, wie sie bei Quadranten- oder Binantenelektrometern verwendet wird. Erteilt man nun der Nadel ein bestimmtes Potential, so wird sie von dem einen Halbring angezogen, während sie von dem anderen abgestoßen wird. Die Ablenkung ist dem Kontaktpotential der beiden Metalle proportional und mit der Hilfsspannung der Nadel kommutierbar.

Fig. 1.

Es liegt nahe, diese Methode auf das System Salz-gesättigte Lösung anzuwenden. Dies wurde so durchgeführt, daß man statt des Ringes ein Quadrantenelektrometer nachzuahmen suchte, in dem das eine Quadrantenpaar durch das Salz, das andere Paar durch die Lösung ersetzt werden sollte. Diese Anordnung entspricht der sogenannten Quadrantenschaltung der Thomsonschen Elektrometer, bei welcher die Quadranten mit der zu prüfenden Potentialdifferenz verbunden werden, während die Nadel eine positive oder negative Hilfsspannung erhält. Die Ausschläge der Nadel sind dann, bei kleinen Potentialdifferenzen, diesen direkt proportional.

Da es wünschenswert erschien, die Potentialdifferenz zwischen dem festen Salz und der gesättigten Lösung vor und nach Herstellung des Kontaktes messen zu können, wurde schließlich nach einer Reihe von Vorversuchen die folgende Anordnung gewählt, die auf dem oben angedeuteten Meßprinzip beruht und die störenden Einflüsse, die sich bei den Vorversuchen gezeigt hatten, nach Tunlichkeit ausschaltete.

Die Salzquadranten sollten womöglich frei über der gesättigten Lösung schweben und die Berührung durch Heben der letzteren erfolgen. Die Doppelschicht bildet sich dann an den unteren Flächen der Quadranten aus. Als Haltevorrichtung für diese wurde ein Ring R aus Hartgummi benutzt (Fig. 2), welcher 5 mm Dicke hatte und aus zwei Teilen bestand, die seitlich durch das Messingband B zusammengehalten wurden.

---

* W. Thomson, Proc. Manch. Soc. **2**, 176, 1862.

Die Quadranten *S*, mit einer Seitenlänge von 3,5 cm und einer Dicke von 1 cm, wurden so eingespannt, daß sie auf der Unterseite 5 mm herausragten, was den Zweck hatte, daß die Lösung mit dem Ring selbst nicht in Berührung kommen konnte. Metall zur Herstellung des Ringes wurde vermieden, um zu verhindern, daß an den Berührungsstellen Salz—Ring durch die immer vorhandene Feuchtigkeit Zersetzung eintrete. Um aber

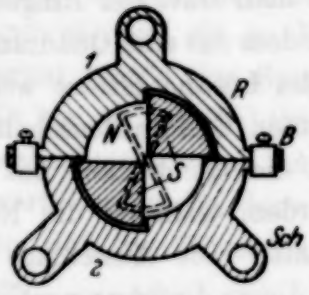


Fig. 2.

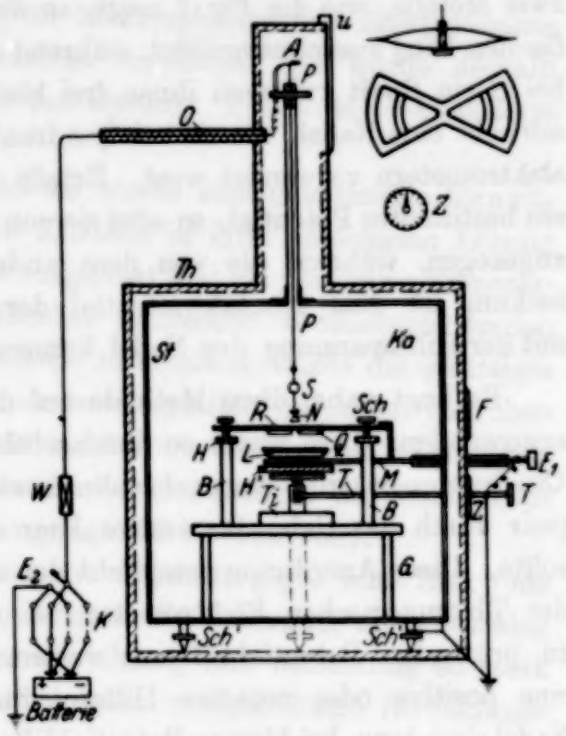


Fig. 3.

doch eine weitgehende Erdung des Ringes zu ermöglichen, wurde fast der ganze Ring bis knapp zum Salz mit echtem Gold überzogen, das mit den Metallbändern *B* in Verbindung stand.

Um störende elektrische Einflüsse von außen auszuschalten, wurde die Haltevorrichtung (Fig. 2) in einem innen mit starkem Stanniol *St* ausgelegten Elektrometerkasten *Ka* aus Holz, der auf den Stellschrauben *Sch* ruhte, in der aus der Fig. 3 ersichtlichen Weise montiert. Auf dem Boden von *Ka* stand ein Holztisch *G*, der drei Säulen *B* trug, welche oben in starken Ebonitplatten *H* endeten. Ferner stand auf dem Holztisch *G* der Metalltisch *Ti*, der mit einem Trieb *T* versehen war, um die Tischplatte heben zu können. Auf dieser lag eine starke Ebonitplatte *H'*, an welcher die Messingplatte *M* befestigt war. Diese diente als Unterlage für die Glasschale mit der Lösung (*L*), eine flache Schale aus Jenaer Glas, die am äußeren Rande mit Paraffin überzogen wurde, um zu verhindern, daß durch das

Auskristallisieren des Salzes aus der Lösung diese kapillar über den Rand hinausgezogen wird, auf die Messingplatte M gelangt und dort zu Zersetzungen Anlaß gibt.

Auf den Hartgummiplatten H ruhte der Ring R auf (vgl. auch Fig. 2), welcher mittels der Stellschrauben *Sch* so justiert werden konnte, daß die unteren Flächen der Salzquadranten beim Heben der Lösung gleichzeitig von dieser berührt wurden.

In einer Entfernung von 3 mm über den Quadranten hing an einem etwa 40 cm langen Platindraht P von 15 μ Dicke eine Dolezaleknadel N (vgl. Detailskizze Fig. 3, rechts oben), welche an ihrem Halter aus Aluminium einen kleinen Spiegel S trug. Die Nadel mitsamt der ganzen Aufhängevorrichtung wog weniger als 0,25 g.

Sämtliche Metallteile der ganzen Anordnung waren geerdet und insbesondere konnte die Metallplatte M und der Ring R durch einen eigenen Erdungsschlüssel E_1 entweder geerdet oder isoliert werden.

Um von den unvermeidlichen Temperaturschwankungen im Laboratorium möglichst unabhängig zu sein, wurde das ganze Elektrometer in einen Pappkasten *Th* eingeschlossen, der innen ganz mit Wattelin gefüttert war. Die Vorderwand dieses Kastens war abnehmbar, vorn und an der Seite waren kleine Glasfenster F angebracht und oben befand sich eine Schiebetür U, um frei zum Torsionskopf A des Elektrometers gelangen zu können.

Der Trieb T des Tischchens *Ti* führte durch eine Scheibe Z nach außen, die so eingeteilt war, daß der Drehung des mit dem Trieb verbundenen Zeigers um einen Teilstrich eine Höhenänderung der Tischplatte von 1 mm entsprach (vgl. Detailskizze Fig. 3, rechts oben).

Die Zuführung zur Nadel führte über einen Widerstand W von etwa 12 Megohm durch eine Hartgummiröhre O zur Klemme A. Wenn keine Spannung an der Nadel lag, war sie durch den Schlüssel E_2 immer geerdet. Der Nadel konnte man mittels des Kommutators K eine positive oder negative Spannung erteilen, welche eine Trockenbatterie lieferte*. Ein Pol der Batterie war mit der Nadel verbunden, während der andere geerdet war.

Die Ablesung der Nadelausschläge erfolgte mittels Skale und Fernrohr; die Skale hatte eine Länge von 130 cm und war in einer Entfernung von 2,5 m vom Spiegel aufgestellt. Unterhalb der Skale war auf einem Tische die Batterie und der Kommutator K aufmontiert, um ihn auch während der Beobachtung bedienen zu können.

---

* Für die kostenlose Überlassung der Batterien sei der Firma H. Kolben, Prag, bestens gedankt.

§ 4. Herstellung der Salzquadranten und Lösungen. Es bestand natürlich die Absicht, möglichst viele Salze zu untersuchen. Begonnen wurde mit jenem Salz, welches wegen seines regelmäßigen Kristallgitters der theoretischen Behandlung am zugänglichsten, und außerdem in der nötigen Größe in natürlichem Zustand zu erhalten war: dem Steinsalz.

Ein großer Einkristall wurde gespalten und mit Laubsäge und Feile bearbeitet, bis die Stücke die Quadrantenform hatten. Dann wurden sie einigemal in destilliertem Wasser gewaschen und auf der runden Seite stehend getrocknet. Die trockenen Quadranten wurden dann in den Ring eingespannt, wobei die Berührung der Oberflächen nach Tunlichkeit vermieden wurde. Zur Bereitung der Lösung wurden die sorgfältig gewaschenen Teile des gleichen Kristalls verwendet, aus welchem die Quadranten hergestellt worden waren. Das Salz wurde in einem Kolben aus Jenaer Glas in Leitfähigkeitswasser in solcher Menge gelöst, daß ein Teil des Salzes als Bodenkörper ausfiel.

Schwieriger war die Wahl der anderen Salze, denn kein anderer Kristall war in reinem Zustand in der nötigen Größe zu beschaffen, außer Alaun, der sich aber nicht bearbeiten ließ. Kristallpulver in Quadrantenform zu pressen, kam nicht in Betracht, da man die Oberflächen nicht hätte reinigen können.

Schließlich wurde ein Verfahren benutzt, welches sich auf eine größere Anzahl von Kristallen anwenden läßt: die Salze sollten geschmolzen und die Quadranten aus der erstarrten Schmelze herausgearbeitet werden*. Das Schmelzen erfolgte in einer glasierten Porzellanschale, welche auf einem kleinen Schamottedreifuß in die Muffel eines elektrischen Widerstandsofens mit Rheostat gestellt wurde, so daß die Erwärmung allseitig nur durch Strahlung vor sich ging.

Einige der untersuchten Salze wurden nach Abschaltung des Ofens in der Schale selbst zum Erstarren gebracht und die Quadranten durch mechanische Bearbeitung des erstarrten Schmelzflusses hergestellt. Man mußte darauf achten, daß die Schmelze langsam und erschütterungsfrei auskühlte, weil sie sonst blasig und ungleichmäßig wurde.

Wo dies nicht zum Ziele führte (z. B. bei NaCl und KCl), wurde eine Matrize aus Formsand in der Quadrantenform hergestellt und diese mit dem geschmolzenen Salz ausgegossen. In dieser Form erstarrten auch NaCl und KCl zu kleinkristallinen Massen, welche schon die Quadranten-

* Für die Anregung zu diesem Vorgang bin ich Herrn Dr. O. Blüh, Prag, zu Dank verpflichtet.

form hatten, und man mußte nur die Oberflächen wegen etwaiger Verunreinigungen wegfeilen, bevor die ganzen Stücke gewaschen wurden.

Zur Herstellung der Lösungen wurden sowohl die ursprünglichen „pro analysi"-Salze als auch die geschmolzenen verwendet, um zu sehen, ob durch das Schmelzen und Gießen nicht doch eine Verunreinigung der Salze stattfindet. Es zeigte sich jedoch kein Unterschied.

§ 5. Eichung. Die üblichen Quadrantenelektrometer werden so geeicht, daß man bekannte Spannungen an die Quadranten legt und die Ausschläge der Nadel bei bestimmter Hilfsspannung in einer Eichkurve festlegt (Quadrantschaltung).

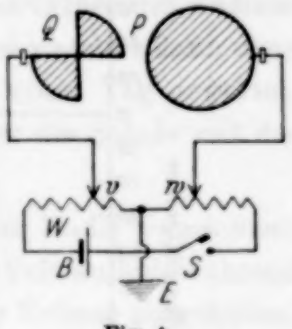


Fig. 4.

Da diese Art der Eichung im Falle der Salzquadranten und Lösung nicht möglich war, wurde ein Modell der ganzen Anordnung in Metall angefertigt: zwei Hartgummiquadranten in Form und Größe der Salzstücke wurden mit Stanniol überzogen und in den Ring eingespannt. Statt der Lösung wurde eine Platte in der Größe der Lösungsoberfläche mit dem gleichen Stanniol überzogen und auf einer Porzellanplatte an der Metallplatte M (Fig. 3) befestigt. Von den Quadranten Q einerseits und der Platte P andererseits führten Drähte isoliert nach außen, wo sie mit den Polen der anzulegenden Spannung verbunden waren (Fig. 4). Diese bestand aus einem 2 Volt-Akkumulator B, welcher über zwei Stöpselwiderstände, als Potentiometer geschaltet, geschlossen war. Die Erdung erfolgte genau in der Hälfte des Gesamtwiderstandes; die Abnahme der Teilspannung war symmetrisch, so daß Platte und Quadranten die gleiche positive bzw. negative Spannung gegen Null erhielten.

Ring und Platte blieben eine Zeit geerdet. Dann wurde die Erdung aufgehoben und die Ausschläge der abwechselnd positiv und negativ mit konstanter Spannung aufgeladenen Nadel registriert, während die Spannung zwischen Quadranten und Platte variiert wurde. Es ist klar, daß nur die Differenzen dieser Ausschläge allein beim Hauptversuch mit Salz und Lösung in Betracht kommen. Demgemäß muß die Eichung in der Weise geschehen, daß bei festgehaltener positiver und negativer Nadelspannung die Differenzen der Ausschläge als Funktion der Potentialdifferenzen zwischen Quadranten und Platte eingetragen werden*.

* Zu bemerken ist hierbei, daß infolge der Influenzwirkung der Nadel auf die Quadranten die Ausschläge sowohl beim Eichversuch als auch bei der eigentlichen Messung stets, unabhängig vom Vorzeichen des Nadelpotentials nach *derselben* Seite erfolgten, so zwar, daß die Nadel sich über die Quadranten zu stellen suchte.

Man erhielt so für verschiedene Nadelspannungen annähernd geradlinige Kurven, die jedoch nicht durch den Nullpunkt gehen. Dies dürfte davon herrühren, daß zwischen den Quadranten, der Platte und ihren Haltevorrichtungen bereits ein bestimmtes Kontaktpotential besteht, das aber einfach additiv zu der angelegten Spannung hinzukommt und, da

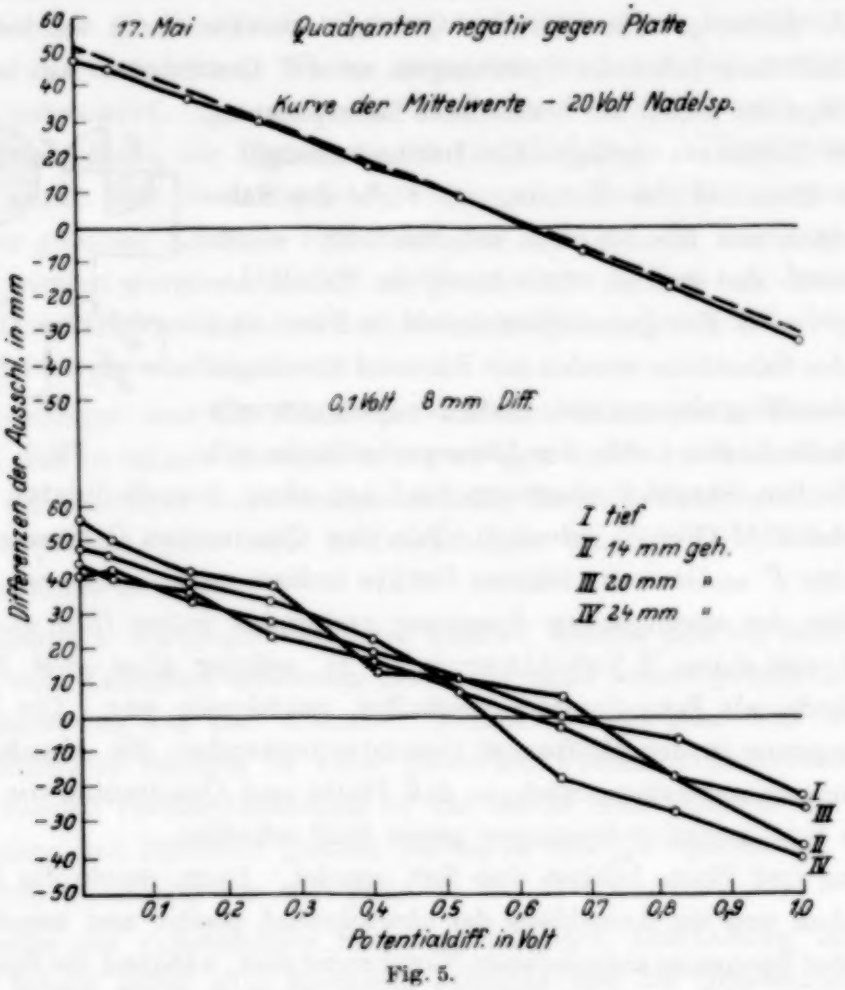


Fig. 5.

es sich während der Messung nicht ändert, auch auf die Neigung der Eichkurve keinen Einfluß hat.

Es wurde auch untersucht, ob sich die Neigung der Kurven ändert, wenn die Platte von den Quadranten verschiedene Abstände hat. Diese Kurven sind in Fig. 5 mit römischen Ziffern bezeichnet. Man sieht, daß die Neigung bei allen die gleiche ist. Daher wurde die Mittelwertskurve aus allen gezeichnet. Sie ergab, daß bei 20 Volt Nadelspannung und 3 mm Entfernung der Nadel von den Quadranten (den Bedingungen beim Versuch mit Salz und Lösung) einer Änderung der Potentialdifferenz zwischen

Quadranten und Platte um 0,1 Volt eine Änderung der Differenzen der Ausschläge von 8 bis 10 mm entspricht.

§ 6. Gang einer Messung. Die Messungen gingen so vor sich: nach der Befestigung der Quadranten im Ring und der Einfüllung der Lösung mußte wenigstens einige Stunden gewartet werden, da die unvermeidlichen elektrischen Ladungen, welche durch Berührung des Ringes und durch Reibung beim Einfüllen entstehen, wegen der schlechten Leitfähigkeit der Isolatoren der Apparatur erst nach längerer Zeit verschwinden. Das Gleichgewicht wird auch dadurch gestört, daß durch das Öffnen des Kastens die Luftfeuchtigkeit im Innern geändert wird, die Nadel wandert dann ohne äußere Einwirkungen hin und her. Meistens wurde einen Tag gewartet, wobei der Ring und die Platte M (Fig. 3), auf welcher die Schale mit der Lösung stand, geerdet waren.

Zu Beginn der Messung wurden die Ausschläge der Nadel verzeichnet, wenn man sie abwechselnd positiv und negativ mit 20 Volt auflud, während Ring und Platte noch geerdet waren. Dann wurde die Erdung aufgehoben, woraufhin sich die Nadelausschläge änderten. Nach etwa einer Stunde hatte sich das neue Gleichgewicht eingestellt und man konnte die Ablenkungen bei ungeerdetem System Ring—Platte verzeichnen. Dabei wurden die Differenzen der Ausschläge dann als positiv eingetragen, wenn die Ablenkung der Nadel, positiv aufgeladen, kleiner war als die Ablenkung bei negativem Nadelpotential.

Nun wurde die Lösung mittels der Platte M, die ja fest mit dem Tischchen Ti verbunden war, durch den Trieb T sukzessive um 14, 19, 22 und 24 mm gehoben und jedesmal die Ablenkungen registriert. Es sollte sich nämlich erweisen, ob die Differenzen der Ausschläge der Nadel bei positivem und negativem Nadelpotential von der Entfernung der Lösung von den Salzquadranten abhängig waren. Diese Differenzen blieben zwar nicht konstant, es zeigte sich aber auch kein gesetzmäßiger Zusammenhang der Differenzen mit der Entfernung. Man kann annehmen, daß vorhandene Ladungen, welche auf den Isolatoren sitzen und welche natürlich bei jeder Versuchsreihe anders sein können, diese Unregelmäßigkeiten bedingen.

Schließlich berührte bei weiterer Annäherung der Platte die Lösung die Quadranten. Die Platte wurde dann wieder auf dieselbe Entfernung zurückgeschraubt, welche sie vor der Berührung hatte, wobei die Lösung vermöge der Oberflächenspannung an den Quadranten haftete. In dieser Stellung wurden wieder die Nadelausschläge verzeichnet; es zeigte sich,

daß die Nadel, positiv aufgeladen, deutlich stärker abgelenkt wurde als vorher, während die Ablenkung bei negativer Nadelspannung kleiner wurde.

Wenn man die Differenzen der Ausschläge graphisch darstellt als Funktion der Entfernung der Lösung von den Quadranten, so ergibt sich im allgemeinen ein Verlauf wie in Fig. 6. Hier bedeutet der Punkt *G* die Differenz bei geerdetem System, *V* diejenige unmittelbar vor der Berührung, *B* die Differenz während der Berührung bei gleicher Höhe der Platte. *T* endlich ist die Differenz nach der Trennung der Lösung von den Quadranten, wieder bei gleicher Höhe der Platte. Die einzelnen Punkte vor

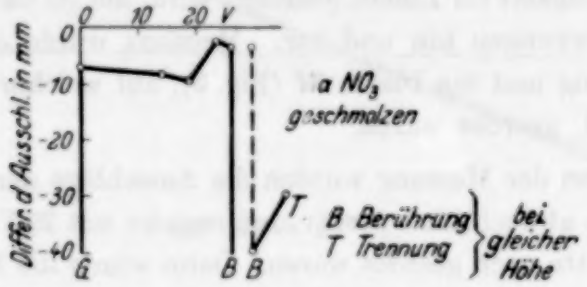


Fig. 6.

der Berührung stellen Mittelwerte aus je fünf Ablesungen dar, während der Mittelwert bei Berührung aus neun bis elf Ablesungen berechnet wurde. Die Ausschläge der Nadel lassen darauf schließen, daß die Quadranten durch die Berührung mit der Lösung negativer werden.

Nach Beendigung der Meßreihe wurde die Lösung wieder von den Quadranten losgelöst, wonach sich die Differenzen der Ausschläge dem Wert vor der Berührung etwas näherten (*T*, Fig. 6); nach Verlauf einiger Stunden hatten sie die ursprünglichen Werte wieder erreicht. Zuletzt wurden Ring und Platte wieder geerdet und blieben so bis zu Beginn einer neuen Versuchsreihe. Eine solche dauerte im allgemeinen mindestens 2 Stunden.

Die Tabelle 1 gibt als Muster ein Meßprotokoll an KCl wieder.

§ 7. Ergebnis der Messungen. Nach dem in § 6 beschriebenen Vorgang wurden die folgenden vier Salze untersucht: Na Cl, K Cl, Na NO_3, Ba $(NO_3)_2$. Für jedes Salz wurden durchschnittlich acht Meßreihen nach dem Muster der Tabelle 1 durchgeführt. Die folgende Tabelle enthält für jedes Salz die Mittelwerte der so ermittelten Differenzen der Nadelausschläge, und zwar *a* für das geerdete System, *b* für das nicht geerdete, im Gleichgewicht befindliche System vor der Berührung, und *c* während der Berührung von festem Salz und Lösung. Jedem Mittelwert ist der aus den Beobachtungen errechnete mittlere Fehler beigefügt.

Tabelle 1.

Nullpunkt	Ausschläge in cm bei 20 Volt Nadelspannung +	Ausschläge in cm bei 20 Volt Nadelspannung −	Differenz der Ausschläge in mm und deren Mittelwert	Bemerkungen 16. Apr.
0	63,5	59	— 45	**K Cl**
	64	59,5	— 45 — 50	Ring und Platte geerdet.
	64,5	60	— 45	Platte tief
			— 47	
0	45	44,5	— 5	
	45	43,5	— 15 — 5	Ring und Platte ungeerdet. Nach
	45	44,5	— 5 — 15	etwa 1 Stunde
			— 9	
9	56	55	— 10	
	55,5	54,5	— 10 — 5	Platte 14 mm gehoben
	55	53,5	— 15 — 5	
			— 9	
0	41,5	40,5	— 10	
	41	40	— 10 — 5	Platte 20 mm gehoben
	40,5	39	— 15 — 5	
			— 9	
0	48,5	47,5	— 10	
	49	48	— 10 — 15	Platte 23 mm gehoben
	48	47,5	— 5 0	
	48,5	48	— 5 — 10	
			— 8	
0	49	50,5	15	
	49,5	50,5	10 — 10	Platte 24 mm gehoben, den
	51,5	49	— 15 — 20	Quadranten sehr nahe
	51	49	— 20	
			— 9	
0	73	67,5	— 55	
	72,5	66,5	— 60 — 50	
	71,5	66	— 55 — 50	
	72	66	— 60 — 60	*Berührung* bei 24 mm
	71,5	66	— 55 — 55	
	71	65,5	— 55 — 50	
			— 55	
0	46	44	— 20	
	48	44,5	— 25 — 40	
	49	45	— 40 — 45	*Trennung* bei 24 mm
	49	44,5	— 35 — 40	
			— 35	
0	47	46	— 10	
	47,5	46	— 15 — 15	Dasselbe nach etwa 1 Stunde
	47,5	46	— 15	
			— 14	

Die Fig. 7 stellt die Tabelle 2 graphisch dar, indem die den einzelnen Gruppen entsprechenden Werte durch Linienzüge miteinander verbunden wurden. Man sieht, daß alle drei Linienzüge einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Die Erklärung für diesen Umstand läßt sich zwanglos geben.

In jeder der drei zu einem Salz gehörigen Gruppen von Messungen hat man es nämlich mit der Potentialdifferenz zwischen den Enden einer Kette aus schlechten Leitern zu tun, die einerseits durch das feste Salz, andererseits durch die Lösung gebildet werden. Während die Endglieder dieser Kette festgehalten werden, ändern sich die Zwischenglieder in den drei Gruppen; in der letzten Gruppe fehlen die Zwischenglieder, die Kette besteht nur aus den Endgliedern. Nach der Analogie der Kontaktpotentiale zwischen Metallen ist zu erwarten, daß die Potentialdifferenzen zwischen den Enden der Kette nur von den Endgliedern derselben, nicht aber von den Zwischengliedern abhängen, wenn es sich wirklich um Gleichgewichte handelt. (Wäre dies nicht der Fall, dann würde ein Verstoß gegen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik vorliegen.)

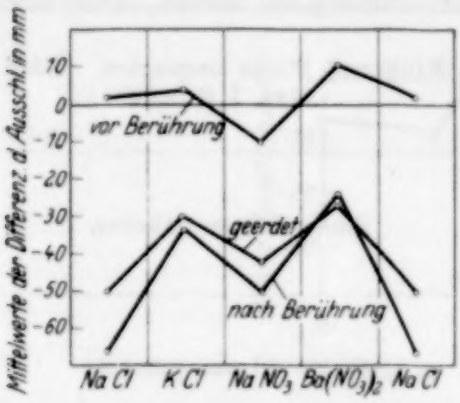


Fig. 7.

Tabelle 2.

Salz	Differenzen der Nadelausschläge in mm für die Meßgruppen		
	a	b	c
NaCl	$-(50 \pm 2)$	$+(1{,}7 \pm 5)$	$-(66 \pm 14)$
KCl	$-(30 \pm 8{,}5)$	$+(3{,}5 \pm 4)$	$-(33 \pm 7{,}5)$
$NaNO_3$	$-(42 \pm 8{,}2)$	$-(10 \pm 2{,}5)$	$-(50 \pm 3)$
$Ba(NO_3)_2$ . . .	$-(26 \pm 7{,}2)$	$+(10{,}5 \pm 5)$	$-(24 \pm 6)$

Nun sieht man leicht ein, daß mit der geschilderten Meßanordnung wegen der Unsymmetrie von Quadranten und Lösung in Wirklichkeit nicht die Potentialdifferenz zwischen Quadranten und Lösung gemessen wird, sondern diese Größe vermehrt um eine Konstante, deren Wert davon abhängt, welcher Punkt der oben erwähnten Kette „geerdet" ist, d. h. mit dem Metallschutz des Gehäuses auf gleichem Potential steht. Beim Übergang von einer Gruppe zur anderen bei einem und demselben Salz ändert sich die Lage des Erdungspunktes und daher der Wert der obigen Konstanten. Beim Übergang von einem Salz zum anderen innerhalb

derselben Meßgruppe hingegen ändert sich die Lage des Erdungspunktes nicht, weil die Zwischenglieder ja nicht geändert werden, und der Wert der Konstanten ist derselbe.

Bei strenger Gültigkeit der obigen Überlegung müßten die Linienzüge der Fig. 7 genau parallel laufen. Die angenäherte Parallelität bestätigt zumindest die annähernde Gültigkeit der Überlegung. Man sieht ferner, daß man aus den Werten der Tabelle 2 zwar die Absolutwerte der Potentialdifferenzen zwischen den untersuchten festen Kristallen und ihren gesättigten Lösungen nicht bestimmen kann, wohl aber die Differenzen dieser Absolutwerte zwischen je zwei Paaren von Salzen, also beispielsweise die Differenz zwischen dem Kontaktpotential NaCl (fest)—NaCl (Lösung) und KCl (fest)—KCl (Lösung). Zur Berechnung dieser Differenzen kann man jede der drei Meßgruppen heranziehen, am besten alle drei gemeinsam.

Die Tabelle 3 enthält die Mittelwerte der auf diese Weise aus den drei Wertegruppen der Tabelle 2 unter Benutzung des in § 5 erhaltenen

Tabelle 3.

Differenzen der Kontaktpotentiale in Volt zwischen je zwei Paaren: Festes Salz—gesättigte Lösung.

Kombination	Differenz der Kontaktpotentiale
$NaCl—KCl$	$-(0{,}18 \pm 0{,}08)$ Volt
$NaCl—NaNO_3$	$-(0{,}04 \pm 0{,}07)$ „
$NaNO_3—Ba(NO_3)_2$ . . .	$-(0{,}21 \pm 0{,}06)$ „

Eichwertes berechneten Differenzen der Kontaktpotentiale für die drei Kombinationen: $NaCl—KCl$, $NaCl—NaNO_3$, $NaNO_3—Ba(NO_3)_2$ und die aus einer einfachen Fehlerrechnung hierzu ermittelten empirischen wahrscheinlichen Fehler. Der Inhalt der Tabelle 3 stellt demnach das Endresultat der Untersuchung dar.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Prof. R. Fürth mit den Mitteln des Instituts für theoretische Physik der Deutschen Universität in Prag durchgeführt.

Prag, im Oktober 1930.

Über das Ramanspektrum des Stickoxyds.

Von F. Rasetti in Rom.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930.)

Das Ramanspektrum des NO wird untersucht. Die den Übergängen zwischen den Komponenten des $^2\Pi$-Dubletts entsprechenden Ramanlinien werden beobachtet. Die Struktur des Rotationsspektrums wird teilweise aufgelöst und in Übereinstimmung mit der theoretisch zu erwartenden gefunden.

NO scheint das einzige chemisch stabile zweiatomige Molekül zu sein, dessen Grundzustand nicht ein Σ-Zustand, sondern ein $^2\Pi$-Zustand ist. Die zwei Komponenten $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$ dieses Dubletts sind ungefähr 120 Wellenzahlen voneinander getrennt*.

Das Stickoxydmolekül muß also im Ramaneffekt nicht nur die gewöhnlichen, den Rotations- und Schwingungsübergängen entsprechenden Linien haben, sondern auch die Linien, die von den Übergängen zwischen den Komponenten des Dubletts herrühren. Diese Ramanlinien sind ganz analog den Linien, welche bei Atomen mit ^2P-Grundzustand (z. B. im Thalliumdampf) beobachtet werden könnten. Da aber die Beobachtung von Ramanspektren in metallischen Dämpfen große Schwierigkeiten bietet, habe ich das Ramanspektrum des NO untersucht, um die genannte Art Ramanlinien experimentell nachzuweisen.

Eine kurze Notiz über den Ramaneffekt im Stickoxyd wurde schon vom Verfasser angegeben**. Da aber der dort enthaltene Nachweis des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$-Übergangs nicht sehr überzeugend scheinen könnte, und überdies die Rotationsstruktur des Spektrums gar nicht aufgelöst wurde, sei hier kurz über in letzter Zeit erhaltene Resultate berichtet.

Die experimentelle Anordnung war dieselbe, die vom Verfasser zur Untersuchung der Ramanspektren von Sauerstoff und Stickstoff benutzt wurde***. Nur wurde statt des großen Spektrographen Hilger E 1 der lichtstärkere Spektrograph E 315 verwendet.

NO wurde durch die Reaktion der Essigsäure über einer Mischung von $K_4Fe(CN)_6$ und KNO_2 hergestellt, über KOH und $CaCl_2$ gereinigt und endlich mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert. Das Stickoxyd wurde dann in das Rohr, in dem es bestrahlt werden sollte, bis zum gewünschten Druck von 3 bis 4 Atm. langsam verdampft.

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 388, 1928.
** F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.
*** F. Rasetti, ZS. f. Phys. **61**, 598, 1930.

Trotz aller Sorgfalt bei der Reinigung fand man, daß das NO für das Licht im Spektralgebiet um 2500 Å nicht vollkommen durchsichtig war, und zwar nahm die Absorption nach einigen Stunden, während welcher das Gas im Rohre geblieben war, so stark zu, daß es fast kein ultraviolettes Licht mehr durchließ. Dieser Effekt ist wahrscheinlich der Bildung von anderen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zuzuschreiben, welche durch die Wirkung des Stickoxyds auf im Rohr enthaltene Verunreinigungen entstehen.

Deshalb wurde das Gas mehrmals während jeder Aufnahme in einem Ansatzrohr über KOH kondensiert und wieder verdampft. Nach dieser Methode konnte man eine befriedigende Durchlässigkeit erhalten. Nähere

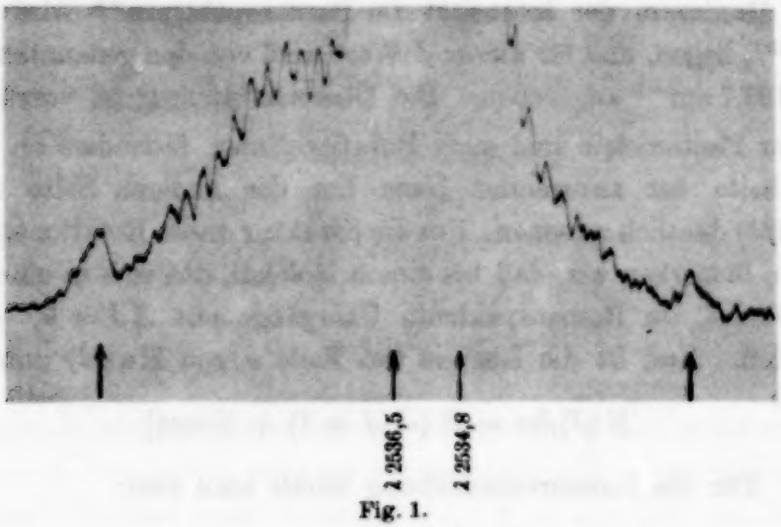


Fig. 1.

Einzelheiten über die experimentelle Anordnung sind an anderer Stelle beschrieben*.

Das vom Gase zerstreute Licht war sehr schwach, und das unvermeidliche falsche Licht, das von den Wänden des Rohres und von den Linsen zerstreut wird und in den Spektrograph gelangt, war sehr störend. Deshalb führte man in den Spektrograph Quecksilberdampf ein, um die Resonanzlinie λ 2537 fast vollständig zu absorbieren. Es blieb die Linie λ 2535 übrig, aber diese ist viel schwächer (obgleich sie in den Spektrogrammen wegen Absorption der λ 2537 stärker erschien als diese) und störte nicht sehr viel. Die Platten wurden ungefähr 72 Stunden exponiert.

Fig. 1 zeigt die Photometrie eines Spektrogramms. Die beiden Pfeile weisen auf die Ramanlinien, die den Übergängen $^2\Pi_{1/2} \rightleftarrows {}^2\Pi_{3/2}$ entsprechen.

* F. Rasetti, Cim. 7, 261, 1930.

Jede dieser Linien ist in Wirklichkeit aus vielen, von verschiedenen Rotationszuständen herrührenden Linien zusammengesetzt. Aber alle Übergänge von $^2\Pi_{1/2}$ nach $^2\Pi_{3/2}$, bei welchen J sich nicht ändert, geben fast genau dieselbe Ramanverschiebung, wie bei den unaufgelösten Q-Zweigen der Schwingungs-Ramanbanden. Man muß also eine starke und ziemlich breite Linie beobachten, deren Verschiebung $\Delta\nu$ von der anregenden Linie gleich der Aufspaltung des $^2\Pi$-Dubletts ist. Aus der Messung ergibt sich $\Delta\nu = 122\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dies müssen wir mit der Dublettaufspaltung $\Delta^2\Pi$ für einen J-Wert vergleichen, dem das Maximum der Intensität im Rotations-Ramanspektrum entspricht. Nach kürzlich von Schmid, Koenig und v. Farkas* ausgeführten Messungen der Absorptionsbanden ist $\Delta^2\Pi$ gleich $120{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$ für $J = {}^3/_2$ und nimmt mit wachsendem J zu. Das Maximum der Intensität im Ramanspektrum** wird ungefähr bei $J = {}^{15}/_2$ liegen, und für diesen J-Wert wird von den genannten Autoren $\Delta^2\Pi = 122{,}7\,\mathrm{cm}^{-1}$ angegeben. Die Übereinstimmung ist vorzüglich.

In der Photometrie sind auch Rotationslinien, besonders an der langwelligen Seite der anregenden Linie (an der anderen Seite stört die Linie λ 2535) deutlich zu sehen. Um die Struktur dieses Rotationsspektrums zu deuten, bemerken wir, daß bei einem Molekül, das sich in einem Π-Zustand befindet, im Ramanspektrum Übergänge mit $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ erlaubt sind. Nun ist die Energie (im Falle a von Hund) durch

$$E(J)/hc = B\{J(J+1) + \mathrm{Konst}\}$$

gegeben. Für die Ramanverschiebung erhält man also:

$$\Delta_1\nu = B(2J+2) \quad \text{mit} \quad \Delta J = 1,$$
$$\Delta_2\nu = B(4J+6) \quad \text{mit} \quad \Delta J = 2.$$

Bei Dublettspektren ist aber J halbzahlig, also durchlaufen $\Delta_1\nu$ und $\Delta_2\nu$ die Werte

$$\Delta_1\nu = 3B,\ 5B,\ 7B, \ldots$$
$$\Delta_2\nu = 8B,\ 12B,\ 16B, \ldots$$

Das Rotations-Ramanspektrum sollte im ganzen wie in Fig. 2 (für den Zustand $^2\Pi_{1/2}$ gezeichnet) aussehen. Das Auflösungsvermögen des Instruments reicht aber nicht aus, um Linien, deren Frequenzdifferenz nur gleich $B \simeq 1{,}7\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist, zu trennen. Deshalb können wir höchstens

* R. Schmid, T. König u. D. v. Farkas, ZS. f. Phys. **64**, 84, 1930.
** E. Segrè, Lincei Rend. **11**, 825, 1930.

die Gruppen von drei benachbarten Linien, deren Abstand $4\,B$ beträgt, voneinander auflösen. Dies ist, was tatsächlich in der Photometrie erscheint. Daß die beobachteten Ramanlinien in dieser Weise zu deuten

Fig. 2.

seien, wird durch die Messung ihres mittleren Abstands δ bestätigt. Man findet $\delta = 6{,}55\,\mathrm{cm}^{-1}$, während der mittlere Wert von B $1{,}71\,\mathrm{cm}^{-1}$, also $4\,B = 6{,}84\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist. Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man die Abnahme von B mit zunehmendem J berücksichtigt.

Über eine Genauigkeitsgrenze der Ortsmessungen.

Von **Gleb Wataghin** in Turin.

(Eingegangen am 14. November 1930.)

In den letzten Jahren haben verschiedene Forscher* die Vermutung ausgesprochen, daß es eine untere Grenze für die Unsicherheit einer Ortsmessung gibt, die für ein Teilchen mit der Ruhemasse m_0 durch die Beziehung:

$$\Delta x \gtrsim \frac{h}{m_0 c} \tag{1}$$

gegeben ist. Dagegen haben Ruark** und Heisenberg*** auf eine grundsätzliche Schwierigkeit beim Bestehen von (1) hingewiesen, die auf der Nichtinvarianz von (1) gegen eine Lorentztransformation beruht. Es scheint ja, daß die Länge $h/m_0 c$ durch die Lorentzkontraktion in einer Richtung noch muß verkürzt werden können.

Diese Schwierigkeit verschwindet aber (wie wir es in einer demnächst erscheinenden Abhandlung zeigen werden), wenn man folgende Umstände berücksichtigt: man muß, bekanntlich bei der Deduktion von (1), eine präzise Trennung des zu beobachtenden Objekts von den Beobachtungsmitteln vollziehen, und andererseits ist es notwendig, jedes Bezugssystem als mittels den Meßapparaten realisiert zu denken, und also das Bezugssystem selbst zu den Versuchsmitteln zu rechnen. Daher muß man den Begriff der Lorentztransformation vom quantentheoretischen Standpunkt aus revidieren.

Wir gelangen zu dem Ergebnis, daß man wohl zwei Arten von Lorentztransformationen zu unterscheiden hat: die Lorentztransformation im üblichen Sinne zwischen den Variablen x_i und x_k', die als c-Zahlen betrachtet werden, und die „physikalische" Lorentztransformation, die durch eine Veränderung der Beobachtungsmittel verwirklicht wird. Im ersten Falle handelt es sich um eine Veränderung des Namens, mit welchem

---

* A. E. Ruark, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 322, 1928; H. T. Flint u. O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 637, 1928; R. Fürth, Phys. ZS. **30**, 895, 1929; Gl. Wataghin, ZS. f. Phys. **65**, 285, 1930.

** a. a. O.

*** ZS. f. Phys. **65**, 5, 1930.

man verschiedene Raumzeitpunkte belegt. In dem zweiten Falle, der allein in der Quantentheorie von Bedeutung ist, sind in den Gleichungen

$$x_i = \sum_k \alpha_{ik} x'_k, \tag{2}$$

die x_i, x'_k und α_{ik} als „Observable" oder Quantengrößen (Matrizen) zu betrachten. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß die Beziehung (1) wie auch die Heisenberg-Bohrschen Unbestimmtheitsrelationen gegen solche Lorentztransformationen invariant sind. Es zeigt sich übrigens, daß die Genauigkeitsgrenze (1), auch bei der Berücksichtigung der relativistischen Veränderlichkeit der Masse, für beliebige Geschwindigkeiten des Teilchens bestehen bleibt.

Turin, 8. November 1930.

Die Dielektrizitätskonstante unterkühlten Schwefels und einiger Schwefellösungen.

Von **Stefan Rosental**, zurzeit in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1930.)

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Substanzen, welche die Metallbelegungen eines Kondensators angreifen würden, wurde eine Methode ausgearbeitet unter Benutzung eines Glaskondensators mit drei dielektrischen Schichten. Mit dieser Methode wurde einerseits die Abhängigkeit der DK flüssigen Schwefels von der Temperatur, besonders im unterkühlten Zustande, andererseits diejenige einiger Schwefellösungen gemessen. Es zeigte sich, daß der Schwefel dem Gesetz von Clausius-Mossotti folgt.

In der vorliegenden Note möchte ich über eine Arbeit berichten, die im Physikalischen Institut der Universität Krakau im Jahre 1927/28 ausgeführt worden ist*.

Es handelte sich um die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante flüssigen Schwefels von der Temperatur. Hauptsächlich sollte das Verhalten des Schwefels im unterkühlten Zustande untersucht werden. Die DK in solchen Zuständen wurde an anderen Substanzen bereits wiederholt gemessen, an m-Xylol von Isnardi**, an Benzol von Isnardi*** und Graffunder****, an Phosphor von Schlundt†. Die verschiedenen Stoffe verhalten sich nicht einheitlich gegenüber der Unterkühlung, beim m-Xylol zeigt sich z. B. eine Art Hysterese, indem er nach der Erstarrung eine andere DK-Kurve aufweist als diejenige beim Übergang von niedrigen zu höheren Temperaturen.

Der Schwefel bietet hier ein besonders günstiges Objekt für Untersuchungen, da er sich bei einiger Vorsicht leicht bis zu ziemlich niedrigen Temperaturen unterkühlen läßt; ich bin sogar bis 25° unter den Erstarrungspunkt, der 119° beträgt, gegangen.

Die einzigen mir bekannten Bestimmungen der DK flüssigen Schwefels sind diejenigen von v. Piranı††, sie beziehen sich aber auf die Nähe des Siedepunktes, also auf ein grundsätzlich anderes Gebiet der Temperaturen.

---

* Bull. Acad. Polon. (A) 1928, S. 377; 1930, S. 247.
** ZS. f. Phys. **9**, 153, 1922.
*** l. c.
**** Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923.
† Journ. phys. chem. **8**, 122, 1904.
†† Berliner Dissertation 1903, zitiert nach Landolt-Börnstein.

Ich bin nämlich nicht über 160° hinausgegangen und in diesem Intervall — im Gegensatz zu höheren Temperaturen — besteht der flüssige Schwefel fast ausschließlich (in über 93%) aus der S_λ-Phase, wohlgemerkt im thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Dieser konnte jedoch von der untersuchten Flüssigkeit mit höchster Wahrscheinlichkeit angenommen werden, da der Abkühlungsprozeß sehr langsam vor sich ging (eine Versuchsreihe dauerte 8 bis 10 Stunden).

Um schädliche chemische Einwirkungen des Schwefels auf die Platten eines Kondensators zu vermeiden, wurde, einem Gedanken von Herrn Prof. Zakrzewski folgend, eine Methode ausgearbeitet, welche auf der Anwendung eines Glaskondensators beruht. Die Konstruktion des Kondensators ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Der Kondensator besteht aus zwei konaxialen zusammengeschmolzenen Gefäßen, zwischen denen sich ein etwa 2 mm breiter Raum befindet, der zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dient. Die innere Belegung O_1 besteht aus Silber, die äußere O_2 aus Kupfer, die Verbindung mit O_1 wurde mittels eines Kupferstäbchens M und Stanniol S hergestellt. Das Rohr R_2 dient zum Eingießen der Flüssigkeit, das Rohr R zum Einführen eines Thermoelements.

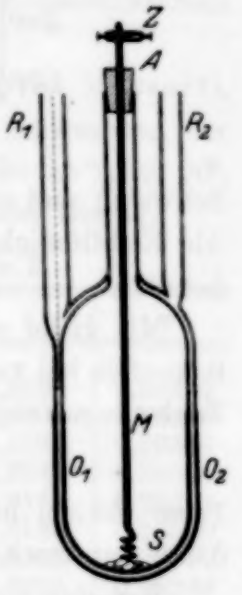


Fig. 1.

Diese Methode, welche auch für Substanzen brauchbar ist, die z. B. sich im Vakuum befinden oder von der Außenluft abgeschlossen sein müssen, ist auch später mit Erfolg von Herrn Doborzyński für Brom angewandt worden*. Da Herr Doborzyński in der unmittelbar folgenden Note (S. 657) ausführlich über diese Methode berichtet, sehe ich von einer näheren Beschreibung ab, möchte aber nur noch etwas über die erreichte Genauigkeit angeben.

In die halbempirische Formel für die DK gehen zwei Konstanten A und B ein, welche durch Kapazitätsmessungen des Kondensators gefüllt einmal mit Luft und ein anderes Mal mit einer bekannten Eichflüssigkeit zu ermitteln sind. Ein etwaiger Fehler in der DK der Eichflüssigkeit beeinflußt also auch den Wert der DK der untersuchten Flüssigkeit. Arbeitet man aber immer wieder mit demselben Kondensator, so beeinträchtigen die etwaigen Fehler der Größen A und B wohl den absoluten Wert der DK der zu untersuchenden Flüssigkeit, beeinflussen aber nur in sehr geringem

* Bull. Acad. Polon. (A) 1930, S. 97.

Maße die Werte der *Änderung* der DK mit der Temperatur und dergleichen. Beim flüssigen Schwefel überstieg der relative Fehler nicht 0,6 *pro Mille*.

Die Kapazitäten wurden mittels der Resonanzmethode* gemessen. Zur Temperaturregulierung diente ein Ölthermostat mit Gasheizung (beim

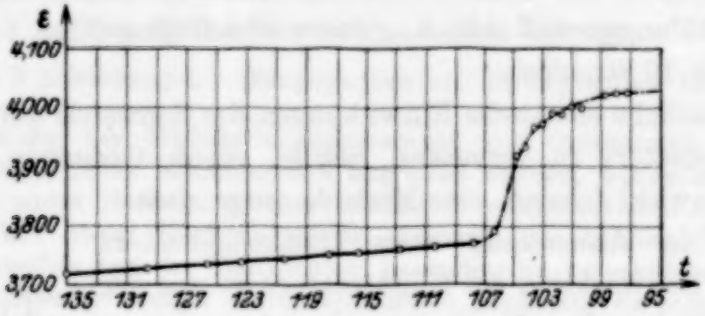


Fig. 2.

Schwefel) und ein wassergefülltes Dewarsches Gefäß (bei den Lösungen). Als Eichflüssigkeit wurde Benzol und der Kontrolle halber auch Anilin benutzt.

Mit Hilfe einer Mohrschen Waage wurde die Dichte des flüssigen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Aus den erhaltenen Zahlen ergab sich folgende Abhängigkeit der Dichte ϱ von der Temperatur t:

$$\varrho = 1{,}911\,20 - 0{,}000\,787 \cdot t.$$

Diese Formel liefert Werte, die sich von den gemessenen im Mittel um 0,05% unterscheiden.

Von den vielen ausgeführten Meßreihen sind in den Tabellen 1 und 2 zwei wiedergegeben (erste Spalte die Temperatur t; zweite die DK ε; dritte die Dichte ϱ; vierte die Polarisation auf 1 g: $p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$); der wagerechte Strich bedeutet, daß dort das Erstarren des Schwefels einsetzte. In der Fig. 2 ist die Kurve, die der Tabelle 2 entspricht, gezeichnet. Da die Erstarrung ziemlich unregelmäßig verläuft, ist das zugehörige Kurvenstück gestrichelt angedeutet. Auch dürfen die Werte der DK des erstarrten Schwefels wegen Blasenbildung keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben.

Aus den ermittelten Werten lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

1. Die DK des flüssigen Schwefels beträgt bei 130° 3,720 ± 0,003.

2. Während der Abkühlung wächst die DK langsam an und läßt sich als lineare Funktion der Temperatur ausdrücken.

---

* M. Jeżewski, Bull. Acad. Polon. (A) 1920, S. 88; Journ. de phys. et le Radium (6) **3**, 293, 1922.

3. Der flüssige Schwefel folgt dem Gesetz von Clausius-Mossotti: $p = const$ mit dem Werte $p = 0{,}26280 \pm 0{,}00006$.

4. Im unterkühlten Zustande schließen sich die Werte der DK stetig an diejenigen für die Temperaturen über 119° an. Der Schwefel folgt weiter dem Gesetz von Clausius-Mossotti.

5. Beim Erstarren wächst die DK plötzlich um 5 bis 10%. In dieser Hinsicht verhält sich der Schwefel anders als verschiedene andere Stoffe, wie Wasser und viele andere organische Verbindungen*.

Mit Hilfe derselben Anordnung wurden auch Lösungen von Schwefel in Benzol und in Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Es zeigte sich dabei folgendes:

1. Die Lösungen im Benzol folgen dem Gesetz von Clausius-Mossotti.

2. Beim Schwefelkohlenstoff** konnte ein kleines Anwachsen der Polarisation mit der Temperatur beobachtet werden, beinahe 0,5% für 20°, d. h. ungefähr um den von Grützmacher*** angegebenen Betrag.

Tabelle 1

t	ε	ϱ	p
148,4	3,6992	1,7944	0,26394
144,0	3,7023	1,7979	0,26358
136,2	3,7145	1,8040	0,26331
128,5	3,7215	1,8101	0,26278
126,5	3,7209	1,8116	0,26253
123,0	3,7227	1,8144	0,26222
119,7	3,7363	1,8170	0,26253
116,5	3,7426	1,8195	0,26248
115,2	3,7452	1,8205	0,26247
114,4	3,7494	1,8212	0,26258
112,0	3,7507	1,8231	0,26237
108,0	3,7637	1,8262	0,26257
104,4	3,7721	1,8290	0,26258
102,0	3,7853	1,8309	0,26296
95,7	3,8115	1,8359	0.26351
95,0	3,980		
94,0	4,012		

Mittlerer Wert $p = 0{,}26283 \pm 0{,}00014$

Tabelle 2.

t	ε	ϱ	p
135,0	3,7194	1,8050	0,26342
129,7	3,7269	1,8091	0,26320
125,6	3,7359	1,8124	0,26317
123,4	3,7375	1,8141	0,26301
120,5	3,7446	1,8164	0,26303
117,6	3,7503	1,8186	0,26300
115,5	3,7551	1,8203	0,26299
112,7	3,7593	1,8225	0,26288
110,4	3,7631	1,8243	0,26281
107,7	3,7685	1,8264	0,26278
106,2	3,789		
104,7	3,919		
104,1	3,929		
103,5	3,965		
102,9	3,969		
102,3	3,992		
101,7	3,988		
101,0	4,008		
100,3	3,998		
98,3	4,020		
97,9	4,023		
97,2	4,023		

Mittlerer Wert $p = 0{,}26303 \pm 0{,}00019$

* Wasser: $\varepsilon \approx 80$, Eis: $\varepsilon \approx 3{,}5$; Methylalkohol, flüssig: $\varepsilon \approx 30$, fest: $\varepsilon \approx 3$; Amylalkohol, flüssig: $\varepsilon \approx 15$, fest: $\varepsilon \approx 2{,}4$; Nitrobenzol, flüssig: $\varepsilon \approx 40$, fest: $\varepsilon \approx 10$.

** Kahlbaums „Zur Analyse und Molekularbestimmung".

*** ZS. f. Phys. **28**, 342, 1924. Er benutzte dabei besonders sorgfältig gereinigtes CS_2.

3. Die Lösungen im Schwefelkohlenstoff folgen zwar dem Gesetz von Clausius-Mossotti, doch tritt bei der Anwendung des Lorenz-Lorentzschen Mischungsgesetzes eine von der Konzentration abhängige Diskrepanz auf. Das vorliegende Material ist jedoch zur Deutung dieser Unregelmäßigkeit nicht ausreichend.

Die Hauptergebnisse, Lösungen betreffend, sind in der Tabelle 3 kurz zusammengefaßt, mehr ausführliche Angaben sind in den in Fußnote * S. 652 zitierten Arbeiten enthalten.

Tabelle 3.

Lösung in	% Schwefel in der Lösung	Dichte ϱ	Polarisation p
Benzol	0,52	$\varrho = 0{,}90073 - 0{,}000998 \cdot t$	$0{,}34613 \pm 0{,}00024$
„	0,96	$\varrho = 0{,}90400 - 0{,}001004 \cdot t$	$0{,}34449 \pm 0{,}00017$
„	1,52	$\varrho = 0{,}90811 - 0{,}001055 \cdot t$	$0{,}34418 \pm 0{,}00021$
Schwefelkohlenstoff	0	$\varrho = 1{,}29369 - 0{,}001477 \cdot t$	$0{,}28716 \pm 0{,}00022$
„	6,58	$\varrho = 1{,}32703 - 0{,}001436 \cdot t$	$0{,}29193 \pm 0{,}00018$
„	12,75	$\varrho = 1{,}35422 - 0{,}001391 \cdot t$	$0{,}29129 \pm 0{,}00007$
„	20,83	$\varrho = 1{,}39722 - 0{,}001384 \cdot t$	$0{,}28942 \pm 0{,}00013$
„	23,30	$\varrho = 1{,}41005 - 0{,}001412 \cdot t$	$0{,}28894 \pm 0{,}00030$

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Zakrzewski für die Anregung zu dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Jeżewski für manchen wertvollen Rat meinen besten Dank aussprechen.

Über die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Broms*.

Von **Dobiesław Doborzyński** in Krakau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1930.)

Der Autor bestimmte mittels der Resonanzmethode unter Benutzung eines Kondensators mit drei dielektrischen Schichten die Dielektrizitätskonstante reinen Broms. In dem Temperaturbereich von 0 bis 53,8° C wird die DK ε durch folgende Formel dargestellt (T bezeichnet die absolute Temperatur):

$$\varepsilon = 1{,}0730 + \frac{617{,}42}{T}.$$

Das Brom folgt der Debyeschen Dipoltheorie; das Dipolmoment beträgt $0{,}49 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh.

I. Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Broms wurde von verschiedenen Forschern mehrmals bestimmt.

Die Ergebnisse der früheren Arbeiten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Forscher	Jahr	ε	Temperatur	Wellenlänge
Schlundt**	1901	3,18	23°	84 cm
Schmidt ***	1903	3,10	—	—
Walden ****	1910	4,6	1	∞

Die neueste Arbeit, die sich mit der Bestimmung der obenerwähnten Konstante befaßt, wurde von Frl. Anne J. Anderson† im Jahre 1927 durchgeführt. Frl. Anderson bestimmte die DK des flüssigen Broms im engen Temperaturbereich von 1,02 bis 17,65° C und fand, daß die DK ε_t eine lineare Funktion der Temperatur t (nach der Celsiusskale gemessen) darstellt:

$$\varepsilon_t = 3{,}212 \,.\, (1 + \eta \,.\, t), \tag{1}$$

wo

$$\eta = -\,0{,}00191/1^{\circ}.$$

* Auszug aus einer Abhandlung, die am 3. März 1930 der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt wurde. Bull. Acad. Pol. Cracovie (A) 1930, S. 97 oder C. R. Acad. Pol., Cracovie 1930, Nr. 3, S. 4.

** H. Schlundt, Journ. phys. Chem. **5**, 157, 503, 1901.

*** W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919, 1902; **11**, 114, 1903.

**** P. Walden, ZS. f. phys. Chem. **70**, 569, 1910.

† Anne J. Anderson, Proc. Phys. Soc. London **40**, 62, 1928.

Aus diesen Messungen hat die Verfasserin den Schluß gezogen, daß Brom eine Dipolflüssigkeit ist, auf welche die bekannte Debyesche Formel angewendet werden kann; das Dipolmoment ist

$$\mu = 0{,}40 \pm 0{,}04 \cdot 10^{-18} \text{ elst. Einh.}$$

Der ein wenig enge Temperaturbereich, in welchem die Messungen ausgeführt waren, wie auch die kritischen Betrachtungen L. Hartshorns* über Frl. Andersons Arbeit waren die Gründe, warum ich mich, auf Veranlassung von Herrn Prof. Zakrzewski, entschlossen habe, diese Messungen in einem weiteren Temperaturbereich durchzuführen.

II. In den Messungen wurde die Resonanzmethode benutzt. Soviel mir bekannt ist, wurde diese Methode das erste Mal von Fritsche** im Jahre 1915 für DK-Messungen ausgearbeitet. Dieser Forscher bediente sich dabei jedoch zwangsläufig gedämpfter Schwingungen, was den Hauptnachteil seiner Methode darstellt und es unmöglich machte, sie allgemein anzuwenden.

Im Jahre 1920 wurden in die Resonanzmethode von M. Jeżewski*** folgende Verbesserungen eingeführt:

1. Anstatt gedämpfter Schwingungen wendet er ungedämpfte an, die mittels Röhrengeneratoren erzeugt werden.

2. Als Resonanzzustandsindikator wurde ein empfindliches Saitengalvanometer Eindhovens eingeführt.

3. Es wurde eine genaue Methode der Resonanzlagenbestimmung ausgearbeitet.

Die Form der Resonanzkurve ist in Fig. 1 wiedergegeben. In dieser Abbildung ist der Galvanometerausschlag y als Funktion der Kapazität C des Drehkondensators bei ein- (I) und ausgeschaltetem (II) Meßkondensator dargestellt. Das Maß der Kapazität des angeschlossenen Meßkondensators ist der Unterschied der Abszissen X und X', welche den höchsten Punkten der Kurve entsprechen. Die Bestimmung dieser Maxima (Resonanzlagen) ist jedoch sehr schwierig und ungenau, da die Resonanzkurve in diesen Punkten sehr flach verläuft, so daß kleinen Verschiebungen des Galvanometerfadens verhältnismäßig große Änderungen der Kondensatorkapazität

* L. Hartshorn, ebenda **40**, 68, 1928.

** Max Fritsche, Die Brauchbarkeit der Resonanzmethode elektrischer Schwingungen zur Bestimmung von Leitfähigkeiten. Marburg in Hessen, E. Schaaf, Druckerei wissenschaftlicher Werke, 1915. Über die Entwicklung der Resonanzmethode siehe auch J. Wyman, Phys. Rev. (2) **35**, 623, 1930.

*** M. Jeżewski, Bull. Acad. Pol. (A) 1920, S. 88; Journ. de phys. et le Radium (6) **3**, 293, 1922.

entsprechen. Herr Jeżewski hat gezeigt, daß die Genauigkeit der Resonanzmethode wesentlich erhöht werden kann, wenn man, anstatt die Unterschiede X und X' zu bestimmen, die ihnen gleichen Unterschiede x_0 und x_0' der Abszissen der Mitten der Sekanten s, s' (gezeichnet auf derselben Höhe, im übrigen ganz willkürlich) berechnet.

Um x_0 zu erhalten, ist an der Kondensatorskale die Lage x_1, die einem bestimmten Ausschlag des Fadens entspricht, abzulesen, wie auch die

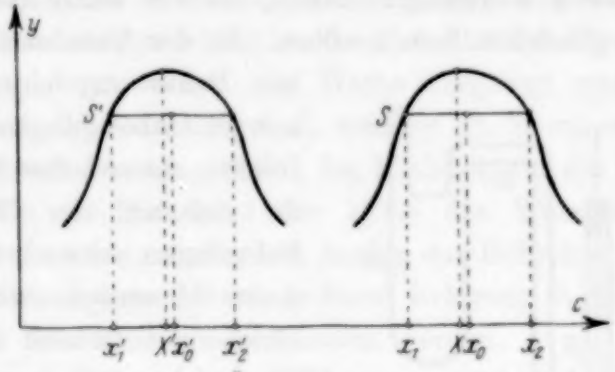


Fig. 1.

Lage x_2 bei derselben Ausschlaggröße, aber auf der anderen Seite des Maximums. Daraus erhalten wir:

$$x_0 = \tfrac{1}{2}(x_1 + x_2)$$

und ähnlich

$$x_0' = \tfrac{1}{2}(x_1' + x_2').$$

Die Bestimmung der Punkte x_1, x_2, x_1' und x_2' ist um so genauer, je steiler das entsprechende Kurvenstück ist; deshalb muß man auch bei jeder Kapazitätsmessung die dieser entsprechende Stelle aufsuchen. Bei einiger Übung genügt es, wenn man, die Kondensatorkapazität möglichst gleichmäßig ändernd, dort anhält, wo der Faden am raschesten durch das Gesichtsfeld läuft, und an diesem Orte die Messung ausführt. Der Fehler der Kapazitätsmessung beträgt bei dieser Art des Vorgehens bei mir durchschnittlich 0,1 mm der Skalenteilung.

Hellmann und Zahn* haben darauf hingewiesen, daß man bei Anwendung der Resonanzmethode eine zu starke Kopplung, sei es zwischen dem Erreger und dem Meßkreis, sei es zwischen dem letzteren und dem Indikatorkreis, streng vermeiden muß.

Diese Forscher betonen die Tatsache, daß die Fehler, die ihre Ursache in der Nichteinhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln haben, während der

* H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. **86**, 687, 1928.

Messungen mit Isolierflüssigkeiten beinahe kaum zu merken sind, jedoch bei leitenden Flüssigkeiten zu großen Fehlerwerten führen können.

Diese Bemerkungen Hellmanns und Zahns können auf meine Messungen nicht angewendet werden, da ich mit vortrefflicher Isolation arbeitete und die obenerwähnten Kopplungen auf ein Minimum reduziert waren.

Der Meßkondensator, den ich zu meinen Bestimmungen benutzte, mußte zwangsläufig Belegungen haben, die vor unmittelbarer Berührung mit dem Brom geschützt sein mußten. In der Voraussetzung, daß sogar bei Benutzung eines Kondensators mit Platinbelegungen die chemischen Reaktionen zwischen Platin und Brom, die sich auf der Oberfläche dieser Belegungen entwickeln würden, auf meine Messungen störend einwirken könnten, entschloß ich mich, einen Glaskondensator (aus dickem Jenaer Glas) mit drei dielektrischen Schichten zu benutzen. Einen solchen Kondensator hat auf Veranlassung von Herrn Prof. Zakrzewski Herr St. Rosental angewandt und ihn ausführlich beschrieben*. Der benutzte Kondensator ist in der Fig. 2 abgebildet.

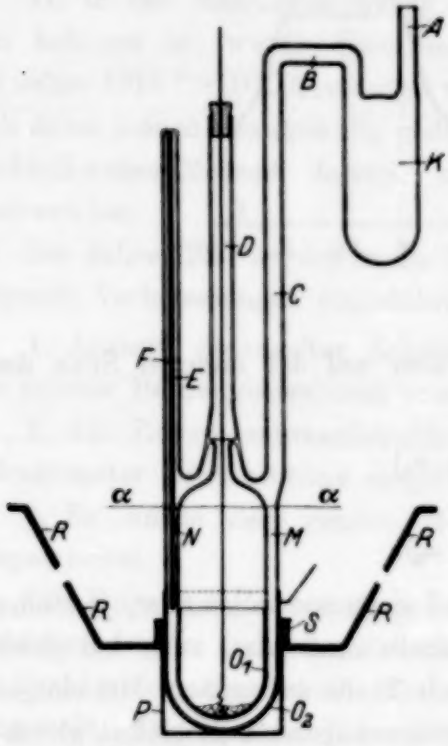


Fig. 2. Maßstab 1 : 6.

Die innere Oberfläche des inneren Gefäßes N war ungefähr bis zu seiner halben Höhe versilbert. Die metallische Verbindung dieser Belegung O_1 mit dem Resonanzkreis wurde durch das Rohr D hergestellt. Die äußere Oberfläche des äußeren Gefäßes M war ebenfalls versilbert und nachher noch mit einer Kupferschicht belegt (ebenfalls ungefähr bis zur halben Höhe), so daß sie die zweite Belegung O_2 des Meßkondensators darstellte.

Zwischen diesen Belegungen befand sich also eine dreifache dielektrische Schicht, die aus beiden Glasschichten und der dritten aus Luft oder der zu untersuchenden Flüssigkeit bestehenden Schicht zusammengesetzt war. Die Röhren A, B und C und das Sammelgefäß K dienten zur Ein-

* St. Rosental, Bull. Acad. Pol. (A), 1928, S. 377; J. C. Maxwell, A Treatise on El. and Magn., Vol. I, Art. 329.

führung der zu untersuchenden Flüssigkeit (z. B. Brom) in den engen Raum zwischen den Wänden der Gefäße *M* und *N*.

Das Rohr *F*, das sich innerhalb des Rohres *E* befand und mit ihm oben verschmolzen war, reichte bis zur halben Höhe der Oberfläche der Prüfflüssigkeit, d. h. bis zur Höhe der oberen Ränder der Belegungen, und enthielt im Innern die eine Lötstelle eines Thermoelements. Eine Ebonitplatte, die an den Röhren *C*, *D* und *E* angebracht war, diente zur starren Befestigung der Kontakte und einer Schraube, die einen kapazitätslosen Ausschalter darstellte. Der Kondensator wurde in eine Metallbüchse *P* von zylindrischer Form eingeführt, deren Boden mit Watte ausgelegt war. Die Büchse befand sich innerhalb eines Ringes *S*, welcher im Thermostat aufgehängt war. Dieser war mit Wasser gefüllt. Im Hinblick auf die hohe DK dieser Flüssigkeit mußte die Konstanz der Höhe des Wasserspiegels ständig im Auge behalten werden. Außerdem mußte das Röhrchen *D* mit Zinnfolie bewickelt werden und diese mit der äußeren Belegung O_2 und dem Thermostaten wie auch mit der Erde verbunden werden.

Mit Hilfe eines Ostwaldschen Thermoregulators (mit Toluol gefüllt) gelang es, die Temperaturkonstanz in den Grenzen von 0,1° zu halten, was vollständig genügte. Zur Temperaturmessung diente ein gewöhnliches Quecksilberthermometer, das vorher mit Hilfe eines Normalthermometers geprüft worden war.

Das Fe-Konstantan-Thermoelement, dessen eine Lötstelle in das Röhrchen *F* des Meßkondensators eingeführt war und dessen zweite Lötstelle sich neben dem Quecksilberthermometer befand, diente zur Kontrolle der Temperaturgleichheit zwischen Thermometer und geprüfter Flüssigkeit.

Die Temperaturen wurden mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1° gemessen. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 0,0 bis 53,8° ausgeführt.

III. Im Hinblick darauf, daß Brom ein hygroskopischer Körper ist und die Anwesenheit von Wasser im Brom eine der Hauptfehlerquellen nachstehender Messungen darstellen würde, wandte ich folgenden Vorgang an: das flüssige Brom* füllte ich aus der Originalflasche erst durch das Röhrchen *A* in das Sammelgefäß *K*, in welches vorher Phosphorpentoxyd eingeführt worden war, und nachher destillierte ich Brom in den Kondensator um**.

Da sogar das käufliche Phosphorpentoxyd immer gewisse Mengen von Phosphortrioxyd und Phosphor enthält, verwandte ich zur Be-

* Präparat „Kahlbaum-Schering", „Zur Analyse".

** Vgl. A. J. Anderson, l. c.; Rabinowitsch, ZS. f. phys. Chem. **119**, 80, 1926.

schickung des Gefäßchens K ein besonders gereinigtes Produkt, das durch Sublimation des gewöhnlichen Handelsproduktes in reinem Sauerstoffstrom (Temperatur 250° C) erhalten wird. Ein so extrem gereinigtes Phosphorpentoxyd wurde mir von der Firma Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz geliefert.

Mit ungefähr 35 g P_2O_5 und ungefähr 330 g Brom beschickte ich das Sammelgefäß K. Nach Einführung des Broms verminderte ich den Luftdruck im ganzen Kondensator bis auf ungefähr 50 mm Quecksilbersäule und schmolz dann das Ende des Röhrchens A zu.

Das so behandelte Gefäß samt Inhalt (P_2O_5 und Brom) ließ ich dann eine Woche hindurch stehen. Nach Verlauf dieser Zeit destillierte ich langsam das Brom in den eigentlichen Kondensator um, und nach Öffnen des Röhrchens A führte ich wieder getrocknete Luft von normalem Druck ein.

Nachdem ich nun das Gefäßchen K ganz entfernt und das Röhrchen B eingeschmolzen hatte, konnte ich endlich die eigentlichen Messungen beginnen.

Es muß vorausgeschickt werden, daß von ausschlaggebender Bedeutung für den Verlauf der Versuche die Tatsache ist, daß die Oberfläche des flüssigen Broms hoch über die Belegungen (Linie α—α in Fig. 2) reicht. Im gegenteiligen Falle würde ein Teil der elektrischen Kraftlinien außerhalb des Dielektrikums verlaufen, was bekanntlich bedeutende Fehler bei den Kapazitätsmessungen herbeiführen müßte*.

Bei dem in Fig. 2 dargestellten Kondensator war das Volumen von ungefähr 95 cm^3 das Minimum, das noch benutzt werden durfte.

IV. Die Kapazitätsmessungen bei der Resonanzmethode bestehen in den Ablesungen der Verschiebung der Resonanzlage auf der Skale eines Präzisionskondensators bei Paralleleinschaltung und nachheriger Ausschaltung des mit der untersuchten Flüssigkeit gefüllten Meßkondensators.

Der Drehkondensator mußte daher kalibriert werden. Die Kalibrierung war einige Male durchgeführt; die Korrektionen unterlagen fast gar keinen Schwankungen.

Die DK x der untersuchten Flüssigkeit berechnet sich aus der Formel*:

$$1 - \frac{1}{x} = \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_x}\right) \cdot \frac{1}{B}, \qquad (2)$$

* St. Rosental, l. c.

in welcher C_x die Kapazität des mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Kondensators, C_1 hingegen die Kapazität des leeren, d. h. mit Luft gefüllten Kondensators bedeutet. Beide Kapazitäten können in willkürlichen Einheiten ausgedrückt werden, z. B. in Millimetern der Skalenteilung des Drehkondensators.

Die Kapazität C_1 hängt nur in sehr geringem Maße von der Temperatur ab, ein Umstand, welcher in den Berechnungen berücksichtigt werden muß. Diese Abhängigkeit kann mit Hilfe nachstehender Formel ausgedrückt werden:

$$C_{1,t} = C_{1,0} \cdot (1 + \gamma \cdot t). \tag{3}$$

Der positive Koeffizient γ ist im allgemeinen sehr klein, da der Kapazitätszuwachs von C_1 für verschiedene Kondensatoren bei Erwärmung um 100° nur 0,4 bis 0,8% beträgt.

Den Wert der Konstanten B, die in Formel (2) auftritt, berechnet man nach folgender Gleichung:

$$B = \frac{\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_\varepsilon}}{1 - \frac{1}{\varepsilon}}. \tag{4}$$

In obiger Formel bedeutet C_ε die Kapazität des mit einer Flüssigkeit von bekannter DK ε gefüllten Meßkondensators. Daraus folgt sofort, daß die oben beschriebene Methode der Bestimmung der DK eine relative ist.

Der Koeffizient B hat einen von der Art der Dielektrizitätsflüssigkeit (von bekannter DK), die zu seiner Bestimmung verwendet wird, wie auch von der Temperatur unabhängigen Wert*. Als Flüssigkeit von bekannter DK wurde von mir Benzol** verwandt und zur Kontrolle Toluol***, wobei ich mich der von W. Graffunder**** und H. Isnardi† angegebenen Werte der DK für diese Flüssigkeiten bediente, nicht ohne mich vorher zu überzeugen, daß diese (in den Grenzen der Beobachtungsfehler) mit den von mir selbst im Wege der absoluten Methode mit Hilfe eines Kondensators nach M. Jeżewski†† bestimmten Werten übereinstimmten.

---

* St. Rosental, l. c.

** Präparat „Kahlbaum-Schering", „Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung".

*** Präparat *Mercks* „Schwefelfrei pro analysi".

**** W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923.

† H. Isnardi, ZS. f. Phys. **9**, 174, 1922.

†† M. Jeżewski, Bull. Acad. Pol. Cracovie (A) 1920, S. 98, Fig. 8; T. Nayder, ebenda 1925, S. 250, Fig. 1.

Die Ergebnisse dieser Messungen waren folgende:

Tabelle 2.

Eichflüssigkeit	Mittlerer Wert von B
Benzol	0,003 150 ± 0,000 002
Toluol	0,003 149 ± 0,000 004

V. Die Werte der DK des Broms bei verschiedenen Temperaturen sind in folgender Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.

Temperatur °C	$\varepsilon_{gem.}$	$\varepsilon_{ber.}$	Unterschied $\varepsilon_{gem.} - \varepsilon_{ber.}$
0,0	3,3336	3,3348	— 0,0012
9,25	3,2603	3,2605	— 0,0002
15,0	3,2177	3,2168	+ 0,0009
16,7	3,2059	3,2042	+ 0,0017
23,1	3,1573	3,1582	— 0,0009
24,7	3,1484	3,1470	+ 0,0014
32,2	3,0941	3,0960	— 0,0019
38,2	3,0554	3,0570	— 0,0016
44,0	3,0211	3,0207	+ 0,0004
48,2	2,9943	2,9952	— 0,0009
53,8	2,9644	2,9623	+ 0,0021

Die Abhängigkeit der DK des flüssigen Broms von der Temperatur stellt die Kurve der Fig. 3 dar.

Die in Tabelle 3 und Fig. 3 enthaltenen Meßergebnisse stimmen nicht mit den von Frl. Anderson erhaltenen überein. Alle von mir im Tem-

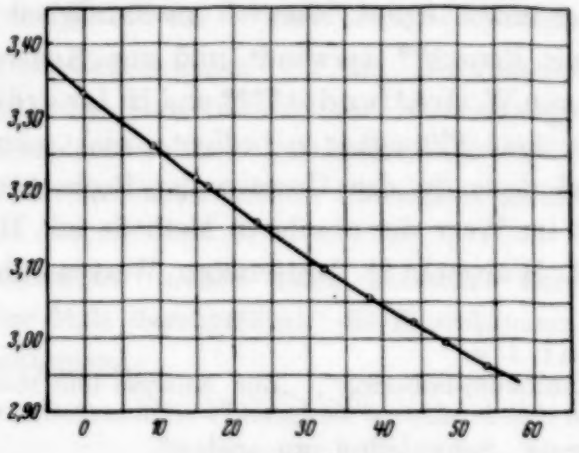


Fig. 3.

peraturbereich von 0,0 bis 17,65° C erhaltenen Werte sind um 3 bis 3,6% größer als jene, die Frl. Anderson angibt. Außerdem ist die Abhängigkeit

der DK von der Temperatur keine lineare. Diese Abweichungen können nicht durch Meßfehler erklärt werden. Günstigen Einfluß auf die Genauigkeit meiner Messungen hatten die große Kapazität des von mir verwandten Kondensators, die ungefähr viermal größer war als die des von Frl. Anderson gebrauchten, und außerdem die genügende Höhe des Flüssigkeitsniveaus oberhalb der Kondensatorbelegungen.

Überdies schloß meine Methode den Einfluß eventueller Verunreinigungen, die durch eine chemische Einwirkung des Broms auf die Kondensatorbelegungen entstehen konnten, vollkommen aus. Es ist angezeigt, hier einzuschalten, daß Schlundt* bei einer Temperatur von 23° mit Hilfe eines Kondensators, der Platinbelege besaß, den Wert der DK des Broms mit 3,18 fand. Dieser Forscher betont die Notwendigkeit der sofortigen Ausführung der Messung nach dem Füllen des Kondensators mit Brom.

Von der Annahme ausgehend, daß die Abhängigkeit der DK des flüssigen Broms von der absoluten Temperatur T sich durch die Formel der gleichseitigen Hyperbel darstellen läßt:

$$\varepsilon = p + \frac{q}{T}, \tag{5}$$

berechnete ich mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Werte für p und q.

Es wird nämlich: $p = 1{,}0730,$

$$q = 617{,}42 \text{ (Grad)}.$$

Die mit Hilfe der Formel (5) berechneten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit den aus meinen Beobachtungen erhaltenen überein.

In Spalte 3 der Tabelle 3 habe ich die aus Formel (5) berechneten Werte angegeben und in Spalte 4 derselben Tabelle die Unterschiede $\varepsilon_{\text{gemessen}} - \varepsilon_{\text{berechnet}}$, die 0,1% nicht überschreiten.

Aus den oben angeführten Messungen ergibt sich die DK des flüssigen Broms bei 0,0° C (Mittelwert aus fünf Messungen):

$$\varepsilon_0 = \mathbf{3{,}334 \pm 0{,}010.}$$

VI. Wie bekannt, wird die spezifische Polarisation eines Dielektrikums durch folgende Formel bestimmt:

$$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot v. \tag{6}$$

* H. Schlundt, l. c.

In dieser Gleichung wird durch v das spezifische Volumen der Flüssigkeit bezeichnet. Seine Größe berechnete ich nach der von T. E. Thorpe auf Grund von Dichtemessungen angegebenen empirischen Formel.

Dieser Forscher fand, daß die Dichte des Broms bei 0° gleich ist:

$$3{,}18828\ \mathrm{g\,cm^{-3}}\text{*},$$

woraus als spezifisches Volumen sich ergibt:

$$v_0 = 0{,}31365\ \mathrm{cm^3\,g^{-1}}.$$

Die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur wird durch folgende Formel bestimmt**:

$$v_t = v_0 \cdot (1 + a \cdot t + b \cdot t^2 + c \cdot t^3), \tag{7}$$

in welcher:

$$a = 0{,}00106218\ (\mathrm{Grad^{-1}}),$$
$$b = 0{,}00000187714\ (\mathrm{Grad^{-2}}),$$
$$c = -\,0{,}0000000030854\ (\mathrm{Grad^{-3}}).$$

Diese Formel kann man im Temperaturbereich von 0 bis 59° C benutzen.

L. W. Andrews und H. A. Carlton*** bestimmten die Dichte des Broms bei Temperaturen von 20, 25 und 30° C. Sie fanden folgende Werte für die Dichte bei den oben angegebenen Temperaturen:

3,11932 bei 20°,
3,10227 „ 25°,
3,08479 „ 30°,

die mit den aus der Formel von Thorpe berechneten Werten vorzüglich übereinstimmen (z. B. 3,10231 bei 25°).

In der dritten Spalte der Tabelle 4 sind die Werte des spezifischen Volumens bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Ich möchte noch darauf hinweisen, daß ein Steigen des Druckes im geschlossenen Kondensator (bis auf ungefähr 1,8 Atm. bei der höchsten Erwärmung des Broms) keinen merklichen Einfluß weder auf den Wert der Kapazität C_1, noch auf die Konstante B hat, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe. Ebenfalls übt eine Erhöhung des Wertes der Dichte des Broms, die durch den höheren Druck bedingt ist, keinen merklichen Einfluß auf die Meßresultate aus.

---

* T. E. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 141, 327, 1880.
** T. E. Thorpe, Proc. Roy. Soc. London (A) **24**, 283, 1876.
*** L. W. Andrews u. H. A. Carlton, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 688, 1907.

Tabelle 4.

Temp. °C	Absolute Temp. T	v	ε	$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot v$	$p \cdot T$ gem.	$p \cdot T$ ber.	Unterschied $(p\,T)$ gem. $-$ $(p\,T)$ ber.
0,0	273,0	0,313 65	3,3336	0,137 23	37,464	37,476	— 0,012
9,25	282,25	0,316 78	3,2603	0,136 12	38,419	38,429	— 0,010
15,0	288,0	0,318 79	3,2177	0,135 49	39,022	39,022	+ 0,000
16,7	289,7	0,319 39	3,2059	0,135 34	39,207	39,197	+ 0,010
23,1	296,1	0,321 65	3,1573	0,134 55	39,839	39,857	— 0,018
24,7	297,7	0,322 21	3,1484	0,134 46	40,028	40,022	+ 0,005
32,2	305,2	0,324 94	3,0941	0,133 58	40,767	40,795	— 0,028
38,2	311,2	0,327 16	3,0554	0,133 02	41,395	41,413	— 0,018
44,0	317,0	0,329 36	3,0211	0,132 58	42,026	42,011	+ 0,015
48,2	321,2	0,330 96	2,9943	0,132 16	42,450	42,444	+ 0,006
53,8	326,8	0,333 12	2,9644	0,131 81	43,077	43,021	+ 0,056

Spalte 4 der Tabelle enthält die Werte der DK (s. Tabelle 3), die nächste Spalte die Werte der spezifischen Polarisation p, die sechste Spalte endlich die Werte des Produktes $p \cdot T$ (T = absolute Temperatur).

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die spezifische Polarisation p mit steigender Temperatur kleiner wird, das Produkt $p \cdot T$ hingegen mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Abhängigkeit des Wertes des Produktes $p \cdot T$ von der Temperatur ist in Fig. 4 graphisch dargestellt.

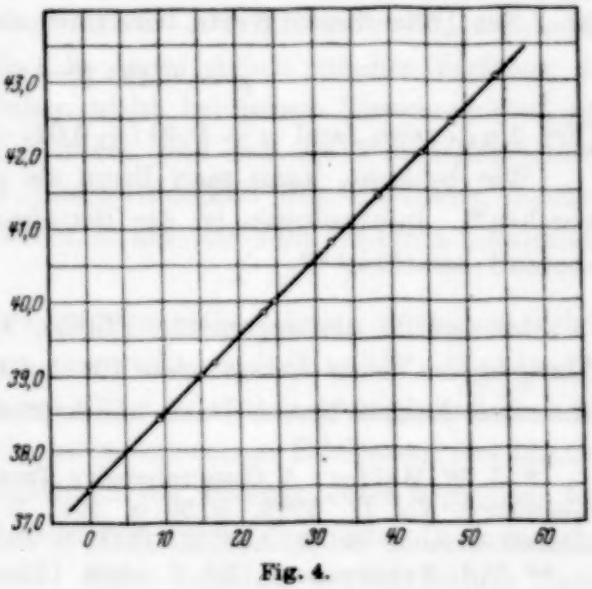


Fig. 4.

Von der Annahme ausgehend, daß im Sinne der Debyeschen Theorie das Produkt $p \cdot T$ eine lineare Funktion der absoluten Temperatur sei, daß also die Formel

$$p \cdot T = \alpha \cdot T + \beta \qquad (8)$$

Anwendung findet, berechnete ich mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Werte der Konstanten α und β.

Ich fand:

$$\alpha = 0{,}10307 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1},$$

$$\beta = 9{,}338 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Grad}.$$

Die aus Formel (8) berechneten Werte $p \cdot T$ sind in Tabelle 4 in der vorletzten Spalte zusammengestellt.

Die letzte Spalte enthält endlich den Unterschied zwischen den gemessenen und den berechneten Werten von $p \cdot T$.

Man sieht, daß dieser Unterschied den Wert von 0,13% nicht überschreitet, was ein Beweis dafür ist, daß die Formel (8) — natürlich innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche — tatsächlich angewendet werden kann.

Flüssiges Brom muß daher als eine Dipolflüssigkeit, die sich der Debyeschen Theorie gemäß verhält, angesehen werden.

Auf Grund dieser Theorie kann nun mit Hilfe der Konstanten β der Wert des Dipolmoments μ berechnet werden. Es wird

$$\mu^2 = \frac{9\,k \cdot M \cdot m \cdot \beta}{4\,\pi}, \qquad (9)$$

wo $k = 1{,}372 \cdot 10^{-16}$ Erg $\cdot$ Grad^{-1} (Boltzmannsche Universalkonstante), M das Molekulargewicht (für Br_2, $M = 158{,}64$, das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit angenommen), m die absolute Masse des Wasserstoffatoms:

$$m = 1{,}64 \cdot 10^{-24}\,\text{g}$$

ist. Mit Hilfe dieser Werte berechnet sich

$$\mu = 0{,}49 \cdot 10^{-18}\ \text{elst. Einh.}$$

(Frl. Anderson fand $\mu = 0{,}40\ (\pm\ 0{,}04) \cdot 10^{-18}$ elst. Einh.).

Wie bekannt, kann man Brom als eine nicht assoziierte Flüssigkeit ansehen*. Infolgedessen ist die Berechnung von μ für den Flüssigkeitszustand berechtigt**.

Ich erfülle die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Zakrzewski für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für das mir stets erwiesene wohlwollende Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

* J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. II, 1922, S. 50 u. 108; R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 4, Abt. II, 1913, S. 224 u. 229.

** Vgl. Estermann, ZS. f. phys. Chem. (B) 1, 134, 1928.

Bildung negativer Ionen einiger Stoffe.

Von **W. Hey** und **A. Leipunski** in Charkow.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1930.)

Es wurde die Bildung der negativen Ionen in Joddampf, Quecksilberdampf und Argon untersucht. Bei kleiner Elektronengeschwindigkeit stimmt die Kurve der Bildung von negativen Ionen im allgemeinen mit der von Mohler gewonnenen überein. Sie hat aber ein Maximum nur im Gebiet 2 bis 4 Volt, und mit steigender Elektronengeschwindigkeit wird sie der Voltachse parallel. Die Größenordnung des Wahrscheinlichkeitsgrades der Bildung von negativen Ionen beträgt für Joddampf etwa 10^{-5}. In Argon und Quecksilberdampf wurde für eine Elektronengeschwindigkeit, welche die Ionisierungsspannung übertrifft, eine Bildung von negativen Ionen nachgewiesen; die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung ergab sich zu ungefähr 10^{-5}.

§ 1. Einleitung. Der Begriff der Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Ionen stammt aus einer Arbeit J. J. Thomsons*, welche im Jahre 1915 veröffentlicht wurde. In dieser Arbeit machte Verfasser die Voraussetzung, daß ein Gasteilchen nicht bei jedem Zusammenstoß mit einem Elektron ein negatives Ion bildet, und daß die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses nicht von der Geschwindigkeit des Elektrons, sondern nur von der chemischen Beschaffenheit des mit dem Elektron zusammenstoßenden Teilchens abhängt.

Die Untersuchungen der Bewegung negativer Ionen in Gasen, welche von einer Reihe von Gelehrten angestellt sind (Loeb**, Wahlin***, Townsend****, Bailey†, Gravath†† u. a.), haben gezeigt, daß die Elektronen nur in Ausnahmefällen (in besonders reinen Edelgasen) frei bleiben, gewöhnlich aber die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines negativen Ions beim Zusammenstoß eines Elektrons mit einem Gas- oder Dampfteilchen zwischen 10^{-3} und 10^{-8} schwankt. Diese Angaben wurden bei der Untersuchung *statistischer* Erscheinungen erhalten, nämlich der Beweglichkeit der Ionen und ihrer Seitendiffusion; darum geben sie nicht die Möglichkeit,

---

* J. J. Thomson, Phil. Mag. **30**, 321, 1915.

** L. B. Loel, ebenda **43**, 230, 1922; Kinetic Theory of Gases, S. 513.

*** H. B. Wahlin, Phys. Rev. **19**, 173, 1922.

**** J. S. Townsend, Journ. Franklin Inst. **200**, 563, 1925.

† V. A. Bailey, Phil. Mag. **50**, 825, 1925; V. A. Bailey u. Mc Gee, ebenda **6**, 1073, 1928.

†† A. M. Gravath, Phys. Rev. **33**, 605, 1929.

aufzuklären, wie der elementare Prozeß der Elektronenanlagerung verläuft. Die statistische Methode gibt keine Antwort auf die Frage, bei welchen Elektronengeschwindigkeiten ihre Anlagerung an das Teilchen am leichtesten stattfindet. Die von den genannten Forschern mit Hilfe dieser Methode erhaltenen Resultate geben nur mittlere Größen an.

Die Arbeiten haben auch gezeigt, mit welchen Schwierigkeiten die Untersuchung der Frage verknüpft ist. Trotz des großen Geschicks der Experimentatoren und der Vollkommenheit ihrer Methoden, sehen wir doch z. B. folgende Widersprüche in ihren Daten:

Werte der Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Ionen nach den Daten von

Stoff	Beobachter		
	Bailey	Loeb und Wahlin	Gravath
Luft	von $0{,}7—3 \cdot 10^{-6}$	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	von $2—6 \cdot 10^{-6}$
Ammoniak	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-8}	—
Sauerstoff	—	10^{-4}	von $4—8 \cdot 10^{-5}$

Wahrscheinlich sind diese Schwankungen damit verbunden, daß winzig kleine Verunreinigungen die Resultate sehr stark zu entstellen vermögen*.

Jedenfalls ist aus den nach statistischen Methoden erhaltenen Daten zweifellos ersichtlich, daß bei Stoffen mit Elektronenaffinität die Größe der Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Ionen das Hundert- und Tausendfache derselben Größe bei anderen Stoffen beträgt, und daß es wahrscheinlich Stoffe gibt, die der Fähigkeit, im Normalzustand negative Ionen zu bilden, beraubt sind. Solche qualitativen Schlüsse konnte man schon aus Thomsons Arbeiten mit Kanalstrahlen ziehen. Ausführlichere Resultate über den Prozeß der Bildung der negativen Ionen wurden in den Arbeiten von Mohler, Hogness und Harkness gewonnen.

Im Jahre 1925 hat Mohler** eine Arbeit ausgeführt, in welcher er bei niedrigen Drucken, und folglich auch bei kleiner Zahl von Zusammenstößen, das Auffangen von Elektronen durch Teilchen verschiedener Stoffe, in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit untersuchte. Aus seinen Resultaten folgerte er, daß bei Stoffen mit Elektronenaffinität vorzüglich Elektronen mit der Geschwindigkeit Null aufgefangen werden. Bei anderen Stoffen fand dies nicht statt. So hängt z. B. beim Jod die

* Mario da Silva (Ann. de phys. 1929) findet, daß die Beimischung von 0,0045% H_2O oder von 0,06% O_2 die Resultate schon merklich verändert.

** F. L. Mohler, Phys. Rev. **26**, 614, 1925.

Bildung negativer Ionen von Null an ab, beim Quecksilber aber nur vom Ionisationspotential ab. Einige Schlüsse, über die Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Ionen, welche man auf Grund von Mohlers Daten ziehen kann, stehen, wie weiter gezeigt werden wird, mit den Daten anderer Forscher im Widerspruch.

Im Jahre 1928 untersuchten Hogness und Harkness* den Ionisationsprozeß im Jod nach der maßspektrographischen Methode. Sie erhielten sehr wichtige Resultate über den Prozeß der Bildung negativer Ionen im Jod, konnten jedoch keinerlei Schlüsse über den Gang der Kurve der Bildung negativer Ionen bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten ziehen. Ihr Ergebnis war, daß sich im Jod hauptsächlich negative Atomionen bilden nach dem Schema:

$$J_2 + e = J^- + J,$$

und daß die Bildung von J_2^- ein sekundärer Prozeß ist, der darin besteht, daß das Jodmolekül, welches eine größere Elektronenaffinität als das Atom hat, letzterem die von ihm aufgefangenen Elektronen entzieht.

Die genannten Arbeiten haben also das Problem des Verlaufs der Wahrscheinlichkeitskurve der Bildung negativer Ionen in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit nicht gelöst. Die Frage bildet jetzt das Thema unserer Untersuchung und ist unsere Arbeit somit eine weitere Entwicklung der Methode von Mohler.

§ 2. Die Erscheinung des „Reflexionsstroms". Das Problem der unmittelbaren Bestimmung der Potentiale, bei welchen sich am besten negative Ionen bilden, ist mit einer Filtrierung des negativen Stroms durch ein Magnetfeld bei kleinen Drucken des zu untersuchenden Gases oder Dampfes verbunden.

Der gewöhnliche Massenspektrograph, der zum Studium positiver Ionen verwendet wird, erwies sich als ungeeignet zur Untersuchung der Bildung negativer Ionen bei ursprünglich kleinen Elektronengeschwindigkeiten. Mohler hat die übliche massenspektrographische Methodik in dem Sinne umgestaltet, daß er sich des Magnetfeldes nur zur Ablenkung der Elektronen bediente und das Verhältnis e/m der Ionen dabei nicht analysierte. Das erlaubte ihm, die Bildung negativer Ionen von der Elektronengeschwindigkeit Null an zu beobachten.

Mohlers Gefäß (Fig. 1) ist ein Zylinder, längs dessen Achse ein Elektronenbündel gesandt wird. In derselben Richtung war ein Magnet-

* T. R. Hogness u. R. W. Harkness, Phys. Rev. **32**, 784, 1928.

feld von ungefähr 100 Gauß angelegt, welches so gewählt war, daß die infolge von Zusammenstößen zerstreuten Elektronen sich nicht weit von der Achse des Gefäßes entfernen konnten, während die Ionen leicht zum Zylinder gelangten, an welchem sie durch eine kleine Potentialdifferenz von 0,5 bis 1 Volt beschleunigt wurden. Von dem Vorzeichen dieser Potentialdifferenz hing es ab, ob positive oder negative Ionen zum Zylinder gelangten.

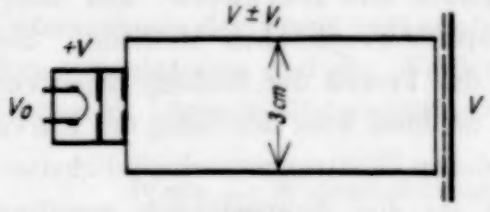


Fig. 1.
Schema der Mohlerschen Anordnung: $V_0 = 0$, $\pm V_1 = 1$ Volt, V = Elektronengeschwindigkeit.

Mohler untersuchte eine Reihe von Stoffen, unter anderem auch Quecksilber und Jod.

Im Jod fiel die Kurve von Null an ab und zeigte ein Maximum ungefähr bei 3, 5, 8 und 10 Volt. Was aber die von Mohler erhaltenen qualitativen Daten anbetrifft, so geben die auf Grund dieser Daten ausgeführten Rechnungen Anlaß, an der Deutung der von Mohler beobachteten Effekte zu zweifeln.

In der Tabelle 1 führen wir Mohlers Daten und die aus ihnen berechneten Wahrscheinlichkeiten der Bildung positiver und negativer Ionen W^+ und W^- an.

Die Wahrscheinlichkeiten sind nach der Formel

$$W^{\pm} = \frac{i^{\pm}}{i_0} \cdot \frac{1}{\nu}$$

berechnet, wo ν die Zahl der vom Elektron auf der Strecke x erlittenen Zusammenstöße ist:

$$\nu = \frac{3}{4} \frac{x^2}{\lambda^2}.$$

Hier haben $W^{\pm}$, i_0, $i^{\pm}$ die in der Tabelle bezeichneten Werte, λ ist die freie Weglänge des Elektrons. Die Werte $i^{\pm}$, i_0 sind aus Mohlers Daten entnommen; x ist gleich 3 cm gesetzt, λ ist für Quecksilber aus den Daten Brodes*, für Jod aus Rankines** Daten entnommen; danach

für Hg bei 1 mm Druck $\lambda = 0{,}015$ cm
„ J_2 „ 1 „ „ $\lambda = 0{,}029$ „

Es besteht also eine Diskrepanz zwischen Mohlers Resultaten und den Resultaten von Compton und van Voorhis*** über die Wahrschein-

* R. B. Brode, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 397, 1925
** A. O. Rankine, Phil. Mag. **29**, 552, 1915.
*** K. T. Compton u. C. C. Van Voorhis, Phys. Rev. **26**, 436, 1925.

Von Mohler erhaltene Daten						Aus ihnen berechnet	
Stoff	Dampfdruck mm	Elektronengeschwindigkeit in Volt	Elektronenstrom i_0 in Amp.	positiver Ionenstrom i^+ in Amp.	negativer Ionenstrom i^- in Amp.	Wahrscheinlichkeit der Bildung positiver Ionen W^+	Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Ionen W^-
Hg	0,001	18	$9{,}5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	80 %	3,2 %
Hg	0,002	18	$9{,}2 \cdot 10^{-7}$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	32	5,2
J_2	0,002	15	$12{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	6,5	0,9
J_2	0,01	15	$6{,}9 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$	$9{,}5 \cdot 10^{-8}$	5,8	2,5

lichkeit der Bildung von Hg^+. Mohler erhält auch einen zu großen Wert für die Wahrscheinlichkeit der Hg^--Bildung, was aus einem Vergleich mit den oben angeführten Daten folgt. Mohlers Daten für positive Ionen sind zehnmal größer, für negative Ionen mindestens 1000mal größer als die von anderen Autoren beobachteten Wahrscheinlichkeitswerte.

Trotzdem Mohler sich überzeugt hatte, daß eine Änderung des Magnetfeldes um 50% in beiden Richtungen keinen wesentlichen Einfluß auf den negativen Strom ausübte, mußte er doch ein Magnetfeld anwenden, welches viel größer war, als es die Rechnung ergab.

Die Notwendigkeit, in solchen Fällen bedeutend stärkere Felder anzuwenden, beruht unserer Meinung nach auf folgenden Tataschen: 1. vielfache Reflexion der Elektronen an den Elektroden des Gefäßes, 2. Unhomogenität und Streuung des Magnetfeldes.

Diese Gründe können dazu führen, daß die Elektronen an Elektroden gelangen, zu welchen ihnen scheinbar der Eintritt durch das Magnetfeld verboten ist.

Tatsächlich haben Farnsworths* Arbeiten gezeigt, daß der Reflexionskoeffizient der Elektronen, der eine Funktion ihrer Geschwindigkeit ist, sehr stark von der Entgasung der Oberfläche abhängt. Im Falle der Reflexion an nicht entgastem Kupfer beträgt er 60 bis 70% bei 10 bis 30 Volt. Es muß noch erwähnt werden, daß ein beträchtlicher Anteil der Elektronen ihre Geschwindigkeit bei der Reflexion nur wenig ändert.

Bei jeder Reflexion können die Elektronen quer durch das Magnetfeld um eine Strecke $2r$ fortschreiten, wo r der Radius der Elektronenbahn im Magnetfeld ist.

$$r = \frac{3{,}3\sqrt{V}}{H} \quad \begin{cases} V \text{ in Volt,} \\ H \text{ in Gauß ausgedrückt.} \end{cases}$$

* H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **20**, 358, 1922.

Um die Gefahr, welche diese Erscheinung bietet, klar zu mache, wollen wir in gröbster Annäherung die Bewegung eines Elektronenbündels längs der Achse eines Zylinders betrachten. Dabei sei der Zylinder mit Deckeln versehen, welche als Elektronenauffänger dienen. Das längs der Zylinderachse gerichtete Magnetfeld verhindert die Elektronen, die Zylinderwände zu erreichen; im Innern des Zylinders ist fast gar kein elektrisches Feld vorhanden. Das Elektronenbündel, das in den Zylinder durch die im Zentrum der Elektrode A (Fig. 2) sich befindende Öffnung hineingelassen wird, wird von der Elektrode B reflektiert; dann durchläuft der Strom den Zylinder in der entgegengesetzten Richtung, von B bis A, wobei der Radius des ursprünglichen Bündels auf $2r$ anwächst.

Fig. 2.
Schema der Reflexion eines Elektronenbündels.

Nimmt man an, daß die Elektronen sich nach jeder Reflexion gleichmäßig auf dem Querschnitt verteilen, den sie im Felde H erhalten haben, so rückt das Bündel nach der n-ten Reflexion von der Achse des Gefäßes gegen die Zylinderwand um eine Strecke

$$2r(n+1)\text{ cm},$$

wobei der Strom um k^n-mal geschwächt wird, wo k der Reflexionskoeffizient ist. Nimmt man an, daß die Elektronen, bevor sie zum letzten Male die Zylinderwand erreichen, von einem Ringe von der Breite $2r$ am Rande der Kreise A und B, deren Radius R ist, reflektiert werden, so ist

$$\frac{i}{i_0} = \frac{4r}{R} k \frac{R-2r}{2r}.$$

Setzen wir $R = 1{,}5$ cm, $2r = 0{,}3$ cm, was ungefähr den Werten $V = 18$ Volt, $H = 100$ Gauß, $K = 30$ bis 60% entspricht, so ist $i/i_0 = 0{,}002$ bis $0{,}03$ $= 0{,}2$ bis 3%.

Im Laufe unserer eigenen Versuche haben wir uns überzeugt, daß der Reflexionsstrom in solchen Gefäßen sehr gefährlich ist und man bestrebt sein muß, ihn auf ein Minimum zu bringen. Mit einem genügend empfindlichen Instrument kann man den Reflexionsstrom auch dann noch beobachten, wenn das Magnetfeld um viele Male die berechnete Größe übertrifft. (Im weiteren werden Daten angeführt werden.)

Nicht minder schädlich kann die Streuung der Elektronen infolge von Zusammenstößen mit anderen Teilchen, d. h. die Diffusion der Elektronen, senkrecht zum Magnetfeld sein, wenn die freie Weglänge (λ) kleiner als

die Dimensionen des Gefäßes wird. In der Voraussetzung, daß die Elektronen infolge von Zusammenstößen mit Molekülen gleichmäßig nach allen Richtungen hin gestreut werden, haben wir gefunden, daß die Hälfte aller Elektronen, nachdem sie die Strecke λ durchlaufen haben, zurückkehrt und die andere Hälfte weiter zur Elektrode B wandert; auf diese Weise wird ein über 50% großer Reflexionskoeffizient erreicht, und das verdünnte Gas wird also einem gewissen Teil der Elektronen ermöglichen, quer durch das Feld zu wandern und an die zylinderförmige Elektrode zu gelangen. In dem auf der letzten Zeile der Tabelle 1 angeführten Falle haben wir $\lambda = 2{,}85$ cm, d. h. von der Größenordnung des Mohlerschen Gefäßes.

Die angeführten Betrachtungen zeigen, daß die Vergrößerung des Radius der Elektronenbahn ein gefährliches Anwachsen des Reflexionsstroms hervorrufen kann. Es liegt nahe, anzunehmen, daß Mohlers Ergebnisse bei Geschwindigkeiten, welche etwas größer als Null Volt sind, durch den Reflexionsstrom entstellt worden sind. Tatsächlich hat Mohler folgende Größen i/i_0 des negativen Stroms beobachtet:

in Hg	0,0010	und	0,0550
in J_2	0,0003	„	0,0140

d. h. von der gleichen Größenordnung sind wie die von dem Reflexionsstrom zu erwartenden. Außer Mohler hat etwas später Nielsen* analoge Messungen im Quecksilber durchgeführt. Er erhielt negative Quecksilberionen von Null Volt an; die Kurve hatte einige Maxima, wobei das erste bei 2,7 Volt eintrat. Nimmt man an, daß in Nielsens Gefäß die Elektronen eine Strecke von 3 cm zurücklegten, so erhalten wir aus seinen Daten folgende Wahrscheinlichkeiten der Bildung negativer Quecksilberionen:

Geschwindigkeit in Volt	0	2,7	6	10
Beobachtetes Verhältnis i/i_0	0,07	0,05	0,085	0,035
Berechnete Wahrscheinlichkeit % . . .	28	18	30	92

Die Resultate sind überraschend, und es ist sehr wahrscheinlich, daß irgendwelche, den oben erwähnten analoge Effekte hier die Hauptrolle gespielt haben.

§ 3. Experimentelle Anordnung und Resultate. In unserer Arbeit waren wir bestrebt, so gut wie möglich sekundäre Erscheinungen zu eliminieren und jedenfalls die Einwirkung der Elektronenreflexion zu vermindern.

* W. M. Nielsen, Phys. Rev. **27**, 716, 1926.

Die endgültige Form des im Laufe der Untersuchung ausgearbeiteten Gefäßes ist in Fig. 3 dargestellt. Aus Fig. 4 ist das Schema der Anordnung der Elektroden und ihrer Dimensionen ersichtlich.

Aus den Dimensionen der Elektroden folgt, daß, wenn es keine Reflexion gäbe, die Elektronen, die sich längs der Kreisbahnen über der 5 cm langen Sehne bei einer Segmenthöhe von 0,8 cm bewegen, die Anode nicht erreichen könnten. Der Radius eines solchen Kreises ist ungefähr gleich 4,3 cm. Also würde in unserem Gefäß ein 9 Volt-Elektron durch

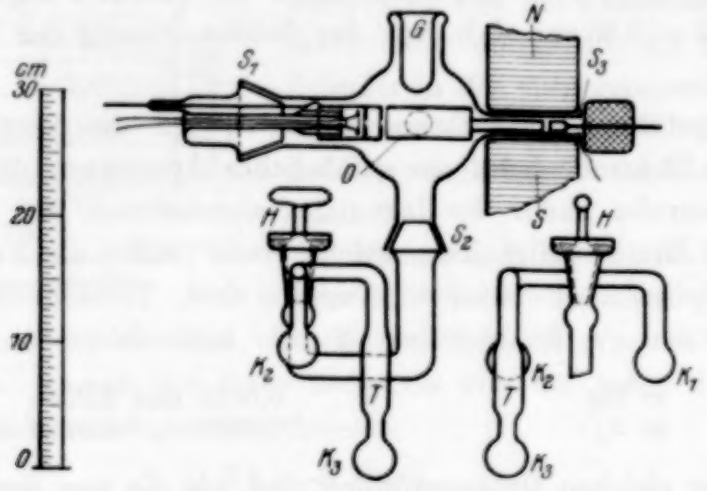


Fig. 3.

Schematische Abbildung der Anordnung: S_1 der Schliff, welcher die heiße Kathode und die Blende trug; S_2 der Schliff, der den Hahn H trug, vermittelst dessen das Gefäß mit dem mit Quecksilber gefüllten Ballon K_1 oder mit dem Joddestillierapparat verbunden werden konnte. Der Destillierapparat bestand aus dem Ballon K_3, der mit Jod gefüllt war, einem breiten mit Pentoxyd gefüllten Rohr T und einem Empfänger K_2; S_3 Vereinigung der Röhre mit Bernstein; G Vakuummantelgefäß; O Röhre zum Abpumpen; an der entgegengesetzten Seite des Gefäßes befand sich eine analoge Röhre, welche durch ein Ausfriergefäß mit dem Argonreservoir verbunden war. N und S sind die Pole des Selenoids, dessen Durchmesser 7 cm und Gesamtlänge 80 cm betrugen. Die Windungszahl auf 1 cm war $n = 70$.

ein Feld von ungefähr 3 Gauß abgelenkt werden, wenn nicht Reflexion existierte. Zwecks Verminderung der Reflexion wurden die Anode und die zylinderförmige Elektrode aus geschwärztem Kupfer angefertigt. Die Blende wurde nicht geschwärzt.

Andererseits wird der Stärke des Magnetfeldes durch die Forderung eine Grenze gesetzt, daß es die Bahn der Ionen mit der relativen Masse 125 bei der Ionengeschwindigkeit von 1 Volt nicht in Kreise mit einem Radius kleiner als 16 cm verwandeln soll.

Ist diese Bedingung für den Radius erfüllt, so kann man sicher sein, daß das negative Ion, das längs einem Rohr von der Länge 5 cm und dem Durchmesser 0,8 cm wandert, durch dies Rohr hindurchgeht und auf die Anode trifft. Diese Grenzstärke des Magnetfelds ist 100 Gauß.

Experimentell wurde festgestellt, daß zur völligen Ablenkung der Elektronen Felder von ungefähr 50 Gauß und größer nötig waren.

Das in Fig. 4 abgebildete Schema wurde gewählt, um folgenden Anforderungen zu genügen:

1. ein möglichst homogenes Magnetfeld zur Ablenkung der Elektronen zu schaffen;

2. die Elektronen zu zwingen, von den Wänden der zylinderförmigen Elektrode bedeutend mehrere Male reflektiert zu werden als in Mohlers Gefäß.

Der ersten Forderung wurde durch ein genügend langes (80 cm) und breites (7 cm) Solenoid Genüge geleistet, der Abstand zwischen seinen

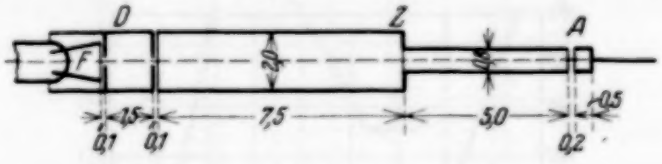


Fig. 4.
Schema der Elektronenanordnung.

Spulen überstieg nicht 1,0 bis 1,5 cm; der zweiten Forderung dadurch, daß der Reflexionsstrom längs der Oberfläche der Elektrode nicht 1,5 cm, wie bei Mohler, sondern mehr als 5 cm zurücklegen mußte.

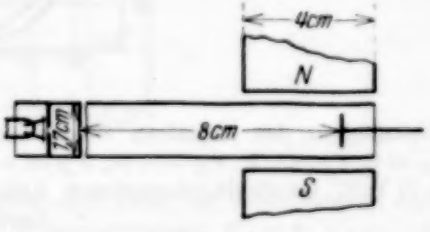


Fig. 5.
Schema einer primären Elektronenanordnung.

Zu den beschriebenen geometrischen Verhältnissen des Gefäßes sind wir nach einer Reihe von Versuchen mit einem Gefäß gekommen, dessen Elektronenschema in Fig. 5 gezeigt ist. Die Gesamtlänge des hier verwandten Solenoids war 25 cm, sein äußerer Durchmesser ungefähr 4 cm, der Abstand zwischen den Spulen 2,5 cm. In diesem Gefäß mußte der Reflexionsstrom weniger als 3 cm in einem recht stark gestreuten Felde durcheilen.

Mit diesem Gefäß erhielten wir den Mohlerschen Kurven analoge Kurven. Sie entsprangen von Null Volt und zeigten Anstiege bei Resonanzpotentialen.

Den schärfsten Knick erhielten wir bei 5,5 Volt. Auf den mit diesem Gefäß erhaltenen Kurven der Abhängigkeit des negativen Anodenstroms von der Stärke des Magnetfeldes bei gegebener Elektronengeschwindigkeit war es unmöglich, eine der Abszisse parallele Strecke zu finden. Um den

negativen Anodenstrom stark zu vermindern, war ein Magnetfeld notwendig, dessen Stärke die berechnete um viele Male übertraf. Die Betrachtung dieser Kurven ließ uns schließen, daß das bei unseren Versuchen herrschende Bild durch Elektronen, welche trotz des Magnetfeldes und wegen Reflexion oder Inhomogenität oder Streuung des Magnetfeldes bis zur Anode hindurchdrangen, entstellt war. Im Gefäß der endgültigen Konstruktion existierte auf den Strom-Magnetfeldkurven bei gegebener anfänglicher Geschwindigkeit der Elektronen eine der Abszisse parallele Strecke. Nach einem gewissen Grenzwert rief die Verstärkung des Magnetfeldes schon keine Verminderung des Anodenstroms mehr hervor. Das bedeutete, daß alle Elektronen abgelenkt waren. Die Kurven in Fig. 6 zeigen die ablenkende

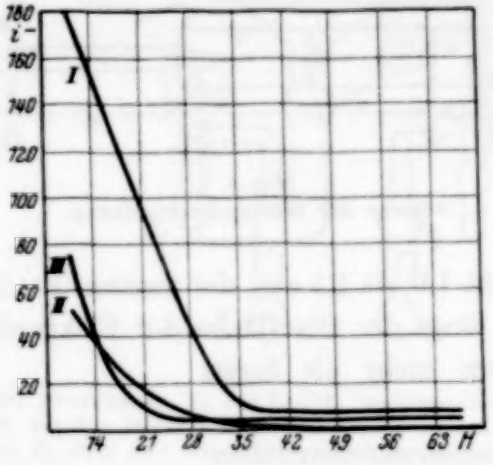


Fig. 6.

Abhängigkeit des negativen Stroms von der Stärke des Magnetfeldes. Potentialschema: $V_A = 0$, $V_Z = -4$, $V_D = -20$, $V_F = -20 - V_e$, wo V_e die Elektronengeschwindigkeit ist. (I) 13 Volt, Quecksilberdampfdruck 0,001 mm. (II) 12 Volt, Vakuum 10^{-6} mm. (III) 12 Volt, Argondruck 0,001 mm.

Wirkung des Magnetfeldes in Quecksilber, Argon und im Vakuum im Gefäß der letzten Konstruktion. Ein gänzliches Ausbleiben des Stromes durch das mit der Anode verbundene Elektrometer (d. h. eine Verminderung des Stromes bis auf Werte kleiner als $2 \cdot 10^{-15}$ Amp.) konnte man nur im Vakuum von der Ordnung 10^{-6} mm und bei einem Magnetfeld von 40 bis 60 Gauß erreichen.

Die Messungen im Quecksilberdampf und im Argon wurden nach langem Auspumpen des Gefäßes vorgenommen, wenn man hoffen konnte, daß aller Wasserdampf schon aus dem Gefäß entfernt war. (Ein Ausheizen des Gefäßes war wegen seiner Konstruktion nicht möglich.) Das Argon wurde nur dann in das Gefäß hineingelassen, wenn das sich zwischen dem Gefäß und den Pumpen befindende Ausfriergefäß und das Vakuummantel-

gefäß (Fig. 3 *G*) mit flüssiger Luft gekühlt waren, und wenn bei einem 20 bis 30 Volt großen beschleunigenden Felde und bei einem gewöhnlichen Ionisierungsschema kein positiver Strom beobachtet wurde (d. h. er war kleiner als $2 \cdot 10^{-15}$ Amp.). Letzteres fand nur dann statt, wenn das Ausfriergefäß und das Vakuummantelgefäß schon während 1 bis 3 Stunden mit flüssiger Luft gekühlt waren. Bevor das Argon in das Gefäß gelangte, mußte es durch ein mit flüssiger Luft gefülltes Ausfriergefäß hindurchströmen. Ein konstanter Argondruck wurde dadurch erreicht, daß das Gas aus einem Reservoir durch ein Stückchen ungebrannten Tons (wird

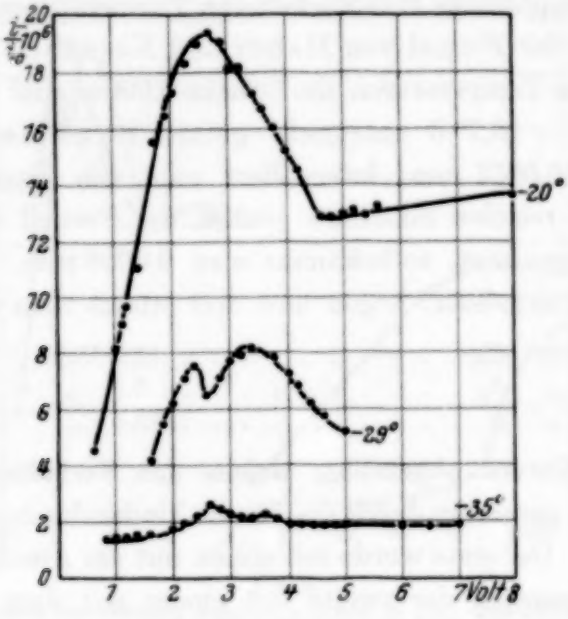


Fig. 7.

Verhältnis des negativen Ionenstroms zum gesamten Elektronenstrom bei verschiedenen Joddampfdrucken. Die Stärke des Magnetfelds war 40 H; Potentialschema: $V_A = 0$, $V_Z = -4$, $V_D = -20$, $V_F = -20 - V_e$.

für Ventile in Röntgenröhren verwendet) geleitet und von der anderen Seite mit konstanter Geschwindigkeit abgepumpt wurde.

Der Ton wurde vor dem Versuch durch Erhitzen entgast. So gelang es, im Gefäß während 20 bis 30 Minuten einen Argondruck von der Ordnung von 0,001 mm konstant zu halten.

Wurde in das Gefäß Joddampf eingelassen, so war das Gefäß immer von der Pumpe durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Ausfriergefäß abgeschlossen. Mit Jod wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Die eine, wenn man das Jod ohne irgendwelche Vorkehrungen in das Gefäß hineinließ, und die andere, wenn das Jod zuerst in den Ballon K_3 (Fig. 3) trat, und, ehe es in das Gefäß gelangte, durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes

Trockengefäß T destillierte und dann im Ballon K_2 gesammelt wurde. Das Gefäß wurde natürlich vor der Destillation des Jods gut ausgepumpt. Das früher in das Gefäß eingedrungene Jod konnte man mit dem sich im Ballon K_1 befindenden Quecksilber durch Erhitzen des letzteren vereinigen.

Eine Vergleichung der Resultate hat gezeigt, daß unter ein und denselben Bedingungen der negative Strom im destillierten Jod 15- bis 20mal schwächer war als im nicht durch Destillation getrockneten.

Die Messungen im Jod wurden bei drei verschiedenen Dampfdrucken, die durch die Temperatur des Jods im Ballon bestimmt wurden, durchgeführt. Die Dampfdrucke entsprachen den Temperaturen — 35, — 29 und — 20° C. Nach der Formel von Haber und Kerschbaum* entsprechen den beiden ersten Temperaturen die Drucke 0,00044 mm und 0,00095 mm. Der Temperatur — 20,7° C entspricht gemäß Rankines Messungen der Joddampfdruck 0,0052 mm; interpoliert man den Druck für — 20° C, indem man die relative Zunahme gemäß der Formel von Haber und Kerschbaum berechnet, so bekommt man 0,0058 mm. Als Ionisierungspotentiale für Quecksilber, Argon und Jod erhielt man folgende:

Für	Hg	10,5 Volt
„	J_2	9,5 „
„	A	15,5 „

In Fig. 7 sind Kurven abgebildet, welche das Verhältnis des negativen Ionenstroms zum gesamten durch die Blende hindurchgehenden Elektronenstrom darstellen. Der erste wurde mit einem mit der Anode A verbundenen Elektrometer gemessen, der zweite mit einem mit dem Zylinder Z verbundenen Galvanometer. Bei der Aufnahme dieser Kurven wurden folgende Potentiale angelegt (als Indizes dienen hier Buchstaben, mit welchen die Elektroden in Fig. 4 bezeichnet sind):

$$V_A = 0, \quad V_Z = -4, \quad V_D = -20, \quad V_F = -20 - V_e,$$

wo V_e die Voltgeschwindigkeit der Elektronen ist. Fig. 8 gibt die Werte der Fig. 7, geteilt durch die Stoßzahl ν, welche das Elektron längs der Strecke x erleidet:

$$\nu = \frac{3}{4}\frac{x^2}{\lambda^2},$$

d. h. die Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Ionen im Jod.

In derselben Figur sind zum Vergleich analoge Kurven für Quecksilber und Argon wiedergegeben. Man sieht, daß zufällige Fehler die Kurven

* F. Haber u. F. Kerschbaum, ZS. f. Elektrochem. **20**. 296. 1914.

verhältnismäßig wenig auseinanderziehen. Auf allen Kurven erkennt man ein Maximum zwischen 2 und 4 Volt, und dies Maximum ist gespalten.

Das Kurvenstück zwischen 0 und 1 Volt wurde einer speziellen Messung unterworfen, weil man hier Messungen von erhöhter Elektrometerempfindlichkeit machen mußte und auf der Empfindlichkeitsgrenze arbeitete. Eine solche Kurve ist in Fig. 9 abgebildet. Dies ist natürlich in quantitativer Hinsicht der am wenigsten zuverlässige Teil der Kurven. Als sichergestellt kann man annehmen, daß die Kurven gegen den Nullpunkt anzusteigen streben. Zur Verminderung der Fehler im Gebiet kleiner Ge-

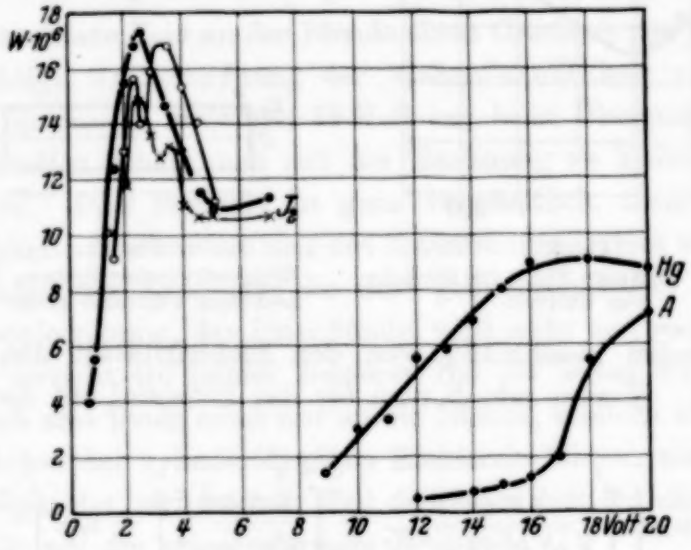


Fig. 8.
Wahrscheinlichkeitskurve der Bildung negativer Ionen in Jod, Quecksilber und Argon in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit.

schwindigkeiten, d. h. zur möglichsten Monochromatisierung des Elektronenbündels wurde der Glühdraht kurz (ungefähr 5 mm) gemacht und in dicke Platindrähte eingeklemmt.

Unter diesen Bedingungen geriet nur die Mitte des Drahtes in starkes Glühen. In einen Nebenschluß zum Glühdraht war ein Potentiometer geschaltet, an dessen Mitte die nötige Spannung gelegt war. Der Glühdraht war mit besonderer Sorgfalt in die Platindrähte eingeklemmt, um einen kleinen Kontaktwiderstand zu sichern.

Die Kurvenstücke von 6 bis 14 Volt wurden sorgfältig bei — 29° C ausgemessen, auf anderen Kurven wurden die Intervalle etwas größer gewählt.

Man darf annehmen, daß die so berechneten Wahrscheinlichkeiten den Verlauf der Erscheinung richtig wiedergeben. Was aber den Zahlenwert der Wahrscheinlichkeit anbetrifft, so sollte man glauben, daß er am

Anfang der Kurve etwas zu klein ist. Damit hat es folgende Bewandnis. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Ionen wurde durch die Berechnung einer solchen für positive Ionen kontrolliert. Dafür wurde unter den einfachsten Voraussetzungen das Feld eines in Fig. 10 abgebildeten elektrostatischen Systems berechnet. Die Elektrode Z ist der breite Teil der zylinderförmigen Elektrode, die Elektrode D der Deckel der Blende. Zur Durchführung der Rechnung wurde angenommen, daß

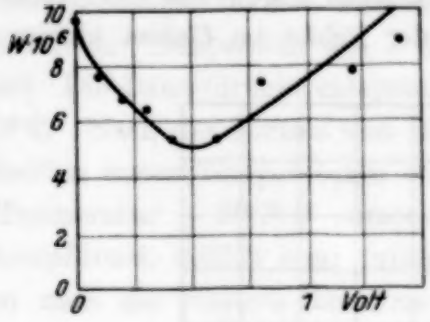


Fig. 9.
Ende der Jodkurve Fig. 8 im Bereiche von Nullvolt.

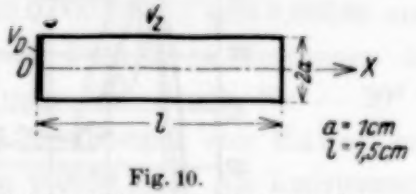


Fig. 10.
Elektrostatisches System, das der Rechnung zugrunde gelegt wurde.

diese Elektroden gleichmäßig von den Elektrizitätsdichten ω_Z und ω_D bedeckt sind. Hieraus erhielt man für das Potential auf der Achsenlinie des Systems

$$\varphi(x) = \omega_Z \left\{ \int_0^a \frac{2\pi\varrho\, d\varrho}{\sqrt{\varrho^2 + (l-x)^2}} + \int_{-x}^{l-x} \frac{2\pi a\, d\xi}{\sqrt{a^2+\xi^2}} \right\} + \omega_D \int_0^a \frac{2\pi\varrho\, d\varrho}{\sqrt{\varrho^2 + x^2}}$$

$$= 2\pi\omega_Z \left(\sqrt{a^2 + (l-x)^2} - l + x\right) + 2\pi\omega_Z a \left(\operatorname{arc\,sh}\frac{l-x}{a} + \operatorname{arc\,sh}\frac{x}{a}\right)$$

$$+ 2\pi\omega_D \left(\sqrt{a^2+x^2} - x\right).$$

Die Konstanten $2\pi\omega_Z$ und $2\pi\omega_D$ wurden aus den Grenzbedingungen

$$\varphi(0) = V_Z \quad \text{und} \quad \varphi(l) = V_D$$

bestimmt.

Endlich kommt

$$2\pi\omega_Z = 0{,}28\, V_Z - 0{,}019\, V_D; \quad 2\pi\omega_D = 1{,}05\, V_Z - 0{,}79\, V_D.$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks berechnete man den Abstand x, auf welchem das Elektron eine Geschwindigkeit, größer als die Ionisationsgeschwindigkeit, beibehält, wobei V_Z und V_D den Versuchsbedingungen entsprechen. Aus diesem x wurde die Stoßzahl berechnet, welche das Elektron längs dieser Strecke x erleidet:

$$\nu = \frac{3}{4}\frac{x^2}{\lambda^2}.$$

Für Quecksilber und Argon wurde λ aus Brodes* Resultaten, für Jod aus den Daten von Rankine** für den Durchmesser des Jodmoleküls berechnet.

Das auf diese Weise für das Ionisationsschema berechnete Feld erwies sich als in der Nähe der Elektrode D konzentriert, und richtige Wahrscheinlichkeitswerte erhielt man nicht beim Ionisationspotential, sondern bei einem um einige Volt höherem Potential, bei welchem die vom Elektron in der Ionisationskammer durchlaufene Strecke von der Ordnung von einigen Millimetern war.

Für das Schema

$$V_A = 0, \quad V_Z = +4, \quad V_D = +20, \quad V_F = +20 - V_e$$

hatte das berechnete Feld an der Blende einen Gradient von 16 Volt cm^{-1}.

Die richtige Größenordnung der Wahrscheinlichkeit von 1 bis 4% erhielt man in diesem Falle von 12 Volt an; beim Übergang zu größeren Geschwindigkeiten erhält man mit der Rechnung zu kleine Wahrscheinlichkeitswerte. Dies Resultat ist ganz verständlich, denn bei größeren Geschwindigkeiten verbreitert sich das Ionenbildungsgebiet von der Blende bis zum Boden des Zylinders; die dort gebildeten Ionen erhalten eine kleinere Beschleunigung, das Ionenbündel wird mehr und mehr verwaschen und darum erreicht ein immer kleinerer Teil der Ionen die Anode.

Falls sich also Ionen nicht nur an der Blende, sondern auch überhaupt längs der Achse der zylinderförmigen Elektrode bilden, werden sie nicht sämtlich ausgenutzt, ein gewisser Teil der Ionen erreicht die Anode nicht, sondern trifft auf die zylinderförmige Elektrode.

Bei dem für negative Ionen benutzten Schema, d. h. bei

$$V_A = 0, \quad V_Z = -4, \quad V_D = -20, \quad V_F = -20 - V_e$$

gibt es ebenfalls Fehlerquellen. Insbesondere durchlaufen die Elektronen bei kleinen Geschwindigkeiten nicht die ganze Strecke von 7,5 cm, sondern werden durch ein gestreutes Magnetfeld abgelenkt. Die Ionen bilden sich längs des ganzen gebogenen Elektronenbündels. Ein Teil dieser Ionen, der weit entfernt von der Blende gebildet wird, wird wenig beschleunigt und erreicht die Anode überhaupt nicht. Analoge Verhältnisse haben wir nach folgendem Schema erzeugt, mit welchem wir die Bildung positiver Ionen beobachtet haben:

$$V_A = 0, \quad V_Z = +3, \quad V_D = +10, \quad V_F = +10 - V_e.$$

Dabei wurde ein Magnetfeld eingeschaltet, um Elektronen abzulenken, die jetzt imstande sind, das Gegenfeld zu durchlaufen, wenn sie eine Ge-

* R. B. Brode, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 397, 1925.
** A. O. Rankine, Phil. Mag. **29**, 552, 1915.

schwindigkeit von ungefähr 10 Volt haben. Führt man versuchsweise eine Rechnung mit $V_Z = 3$ und $V_D = 10$ durch, so erhält man folgende Daten:

V_e	11	12	15
W^+	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
S.	1	10^{-1}	10^{-2}

In der ersten Reihe steht hier die Elektronengeschwindigkeit in Volt, in der zweiten die aus den Versuchsdaten berechnete Wahrscheinlichkeit, unter der Voraussetzung, daß alle Ionen die Anode erreichen, in der dritten Reihe wird angegeben, welcher Teil S der Ionen die Anode erreicht, wenn man die Ionisierungswahrscheinlichkeit gleich 10^{-2} setzt.

Beim Schema

$$V_A = 0, \quad V_Z = -4, \quad V_D = 20, \quad V_F = -20 - V_e$$

findet die Ionenbildung wahrscheinlich auch längs der ganzen Achse des breiten Zylinders statt, obgleich das dort wirksame Feld doppelt so stark ist.

Man sollte also auf unseren Kurven für alle Elektronengeschwindigkeiten eine Korrektion wegen der unvollständigen Ausnutzung der Ionen und für kleine Elektronengeschwindigkeiten noch wegen der zu frühen Ablenkung des Elektronenbündels im gestreuten Magnetfeld einführen.

Es ist jedoch sehr schwer, die Größe dieser Korrektionen anzugeben; wir beschränken uns daher auf den sehr groben Hinweis, daß im Gebiet kleiner Spannungen der Wert von $W-$ wahrscheinlich auf das Fünf- bis Zehnfache vergrößert werden muß.

Mit der Vergrößerung der Elektronengeschwindigkeit nimmt der Wert der Korrektion ab, und den weiteren Teil der Kurve darf man wahrscheinlich nicht um mehr als auf das Doppelte erhöhen.

§ 4. Zusammenfassung. Unsere Wahrscheinlichkeitskurve der Bildung negativer Ionen im Jod hat also folgende Gestalt: Im Einklang mit Mohlers Resultaten sinkt die Kurve mit der Zunahme der Elektronengeschwindigkeit von Null an, um später wieder in die Höhe zu steigen. Das Minimum der Kurve befindet sich jedoch bei uns bei 0,5 Volt, während es auf Mohlers Kurven bei ungefähr 2 Volt liegt. Weiter bildet unsere Kurve ein großes Maximum mit einer kleinen Spaltung. Nach dem Maximum verläuft die Kurve fast parallel der Abszissenachse und wächst nur leicht nach dem Ionisierungspotential an (dieser Kurventeil ist in der Figur nicht gegeben). Die einfachste Deutung der von uns erhaltenen Kurve ist folgende: 1. Am meisten lagern sich an die Jodmoleküle Elektronen nullter Geschwindigkeit an. 2. Elektronen, deren Geschwindigkeiten zwischen 2 und 4 Volt liegen, lagern sich ebenfalls leicht an das Jod-

molekül an. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung der negativen Ionen im Joddampf fällt nach von uns *berechneten kleinen* Elektronengeschwindigkeiten in die Größenordnung 10^{-5}. Im Falle des Argons und des Quecksilberdampfes bei kleinen Geschwindigkeiten wurden die negativen Ionen nicht beobachtet. Der negative Strom trat dagegen bei den Geschwindigkeiten auf, welche sich dem Ionisierungspotential nähert.

Die aus der Größe des Stromes ermittelte Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Ionen bei Quecksilberdampf und Argon war auch in diesem Falle von derselben Ordnung 10^{-5}. Indem wir damit rechnen, daß in diesem Falle die negativen Ionen sich nur an angeregten Atomen bilden können, halten wir diese Wahrscheinlichkeit der Anlagerung der Elektronen für eine sehr große (Ordnung 10^{-3}). Doch halten wir für wenig wahrscheinlich, daß der in diesem Falle beobachtete Strom durch den Reflexionsstrom oder andere Nebenerscheinungen erklärt werden könne.

Die weitere Erforschung dieser Erscheinungen soll uns die endgültige Antwort auf diese Frage ermöglichen.

Charkow, Ukrainisches Physikalisch-Technisches Institut.

Das Keplerproblem der fünfdimensionalen Wellenmechanik und der Einfluß der Gravitation auf die Balmerformel.

Von **N. R. Sen** in Calcutta.

(Eingegangen am 18. August 1930.)

Das Keplerproblem für die fünfdimensionale Wellengleichung von Klein ist untersucht. Es zeigt sich, daß, während das kontinuierliche Spektrum für positive Energiewerte existiert, das diskontinuierliche Spektrum für diskrete negative Energiewerte, d. h. die Balmerformel *im allgemeinen* verloren geht. Die erwartete Rotverschiebung der Linien durch das Gravitationsfeld, wenn ein Eigenwert als Spezialfall existiert, ist durch die Rechnung nicht festgestellt.

1. Bekanntlich hat Klein* die Wellengleichung von Schrödinger in eine relativistische Form eingekleidet und dadurch einen Zusammenhang der Wellenmechanik mit der allgemeinen Relativitätstheorie zu begründen versucht. Dabei hat sich gezeigt, daß die fünfdimensionale Geometrie von Kaluza**, die die Gravitations- und elektromagnetischen Erscheinungen in einer einheitlichen Theorie vereinigt, für die Darstellung der neuen Wellenmechanik sehr geeignet ist. Die Identifizierung der allgemeinen Formel mit der Schrödingerschen Gleichung geschieht dadurch, daß die erste beim verschwindenden Gravitationsfeld in die zweite übergeht. Der Einfluß des Schwerefeldes in der allgemeinen Formel auf das Atomgebilde ist unserer Kenntnis nach bisher nicht untersucht worden. Wir wollen in dieser Arbeit das Gravitationsfeld mitrechnen und die Rechnung für den einfachsten Fall des Keplerproblems durchführen. Es kann eine kleine Modifikation der Balmerformel, in der die Rotverschiebung der Linien zum Ausdruck kommt, erwartet werden. Die Rechnung des Eigenwertproblems läßt sich streng durchführen zu dem Schluß, daß, während das kontinuierliche Spektrum noch existiert, die Balmersche Formel für diskrete negative Energiewerte im allgemeinen verlorengeht. Es fehlt erstens bei der negativen Energie eine diskrete Schar der Lösungen, welche die natürlichen Randbedingungen befriedigen. Wenn aber zufällig eine solche Lösung existiert, liegt die entsprechende kleine Änderung des Energiewertes nicht in der Richtung der Rotverschiebung.

---

* O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926; V. Fock, ebenda **39**, 226, 1926.
** Th. Kaluza, Berl. Ber. 1921, S. 966.

2. Das Linienelement der fünfdimensionalen Welt von Kaluza ist

$$\begin{aligned} d\sigma^2 &= \gamma_{00}dx^{0^2} + 2\gamma_{0i}dx^0dx^i + \gamma_{ik}dx^idx^k \quad (i,k = 1,2,3,4) \\ &= \left(\sqrt{\gamma_{00}}dx^0 + \frac{\gamma_{0i}}{\sqrt{\gamma_{00}}}dx^i\right)^2 + \left(\gamma_{ik} - \frac{\gamma_{0i}\gamma_{0k}}{\gamma_{00}}\right)dx^idx^k \\ &= d\Theta^2 + ds^2. \end{aligned}$$

Schreiben wir

$$ds^2 = g_{ik}dx^idx^k,$$

so ist

$$\gamma_{ik} = g_{ik} + \frac{\gamma_{0i}\gamma_{0k}}{\gamma_{00}} \quad (i,k = 1,2,3,4).$$

Das elektromagnetische Feld wird nun mit dem Gravitationsfeld in Zusammenhang gebracht durch den Ansatz:

$$\gamma_{0i} = \alpha\gamma_{00}\varphi_i,$$

$(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4)$ sei das elektromagnetische Viererpotential und α eine Konstante. Das gibt

$$\gamma_{ik} = g_{ik} + \alpha^2\gamma_{00}\varphi_i\varphi_k$$

als eine Relation zwischen den elektrischen und Gravitationsfeldern. Das allgemeine Variationsprinzip liefert nun die Feldgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} R_{ik} - \tfrac{1}{2}g_{ik}R + \varkappa S_{ik} &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x^k}(\sqrt{-g}F^{ik}) &= 0, \end{aligned}\right\}$$

worin $\varkappa = \frac{1}{2}\alpha^2\gamma_{00}$ und $F_{ik} = \frac{\partial\varphi_i}{\partial x^k} - \frac{\partial\varphi_k}{\partial x^i}$ ist. In dieser Theorie ist γ_{00} eine universale Konstante und bei der Transformation darf x^0 nicht geändert werden. Die Kleinsche Verallgemeinerung besteht in der folgenden Formulierung der Wellengleichung:

$$\gamma^{ik}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^i\partial x^k} - \left\{\begin{matrix} ik \\ r \end{matrix}\right\}\frac{\partial u}{\partial x^r}\right] = 0. \tag{1}$$

Es wird gezeigt, daß im euklidischen Raume, wenn das Gravitationsfeld verschwindet, diese Formel mit der Schrödingerschen Gleichung übereinstimmt. Wir betrachten das Keplerproblem und setzen das Nordströmsche Schwerefeld einer elektrischen Ladung in die Gleichung (1) ein. Man könnte denken, daß man es hier mit einem Zweikörperproblem zu tun habe und die Benutzung der kugelsymmetrischen Lösung nicht berechtigt sei. Bei der üblichen Behandlung des Keplerproblems dient der Kern bloß als ein Kraftzentrum und sein Zentralfeld ist einfach in die Wellengleichung

eingetragen. Es ist klar, daß das Schwerefeld des Kerns hier auch dieselbe Rolle spielen wird und die Benutzung der kugelsymmetrischen Lösung uns nicht auf falsche Wege führen kann.

Das Zentralfeld sei gegeben durch die Maßbestimmung

$$ds^2 = -\frac{dr^2}{1-\frac{m}{r}+\frac{\varkappa}{32\pi^2}\cdot\frac{e^2}{r^2}} + r^2 d\vartheta^2 + r^2\sin^2\vartheta\, d\omega^2 - c^2\left(1-\frac{m}{r}+\frac{\varkappa}{32\pi^2}\frac{e^2}{r^2}\right)dt^2,$$

worin das elektromagnetische Potential den Wert $\left(0, 0, 0, \varphi = \frac{e}{4\pi r}\right)$ hat. Die von Null verschiedenen Komponenten des Maßtensors berechnen wir als

$$\gamma^{11} = R, \quad \gamma^{22} = \frac{1}{r^2}, \quad \gamma^{33} = \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}, \quad \gamma^{00} = \frac{1}{\gamma_{00}R}\left(R - \frac{1}{8\pi^2}\frac{e^2}{r^2}\right),$$

$$\gamma^{04} = \frac{\alpha\varphi}{R}, \quad \gamma^{44} = -\frac{1}{R}, \quad R = 1 - \frac{m}{r} + \frac{\varkappa}{32\pi^2}\frac{e^2}{r^2}.$$

Die Wellengleichung (1) geht durch die Substitution

$$u = \psi e^{-2\pi i\left(\frac{x^0}{h} - \nu t\right)}, \quad \psi = \psi(r)\, P_n^s(\cos\vartheta)\, e^{is\omega}$$

in die folgende Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{1}{r}\cdot\frac{2-\frac{m}{r}+\left(\frac{\varkappa}{8\pi^2}-\frac{\alpha^2\gamma_{00}}{32\pi^2}\right)\frac{e^2}{r^2}}{1-\frac{m}{r}+\frac{\varkappa}{32\pi^2}\cdot\frac{e^2}{r^2}}\frac{d\psi}{dr}$$

$$+\frac{1}{1-\frac{m}{r}+\frac{\varkappa}{32\pi^2}\frac{e^2}{r^2}}\left\{-\frac{4\pi^2}{h^2\gamma_{00}}\cdot\frac{1-\frac{m}{r}-\frac{3\varkappa}{32\pi^2}\cdot\frac{e^2}{r^2}}{1-\frac{m}{r}+\frac{\varkappa}{32\pi^2}\cdot\frac{e^2}{r^2}}\right.$$

$$+\frac{4\pi^2\nu^2}{c^2}\cdot\frac{1}{1-\frac{m}{r}+\frac{\varkappa}{32\pi^2}\frac{e^2}{r^2}} + \frac{1}{r}\cdot\frac{2\pi\alpha e\nu}{ch}$$

$$\left.\cdot\frac{1}{1-\frac{m}{r}+\frac{\varkappa}{32\pi^2}\cdot\frac{e^2}{r^2}} - \frac{n(n+1)}{r^2}\right\}\psi = 0 \qquad (1')$$

über. Wenn nun das Gravitationsfeld vollständig vernachlässigt und $m = \varkappa = 0$ gesetzt wird, so hat man:

$$\Delta\psi + \left[-\frac{4\pi^2}{h^2\gamma_{00}} + \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2} + \frac{8\pi^2\alpha\nu}{ch}\varphi\right]\psi = 0.$$

Wir setzen wie bei Klein $\gamma_{00} = \frac{1}{\mu^2 c^2}$, $\alpha = \frac{e}{c}$ (μ sei die Masse des Elektrons) und erhalten die Gleichung von Schrödinger:

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{c^2 h^2}[(h\nu + e\varphi)^2 - \mu^2 c^4]\psi = 0,$$

wenn $(e\varphi)^2$ als eine kleine Größe vernachlässigt wird. Die Gleichung (1′) schreiben wir als

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + p(r)\frac{d\psi}{dr} + q(r)\psi = 0$$

mit den Bezeichnungen

$$p(r) = \frac{1}{r}\cdot\frac{2r^2 - mr + 2\Theta}{dr^2 - mr + \Theta} = \frac{A}{r} + \frac{\beta_1}{r-\lambda_1} + \frac{\beta_2}{r-\lambda_2},$$

$$\Theta = \frac{\varkappa e^2}{32\pi^2}, \quad r^2 - mr + \Theta = (r-\lambda_1)(r-\lambda_2), \quad A = 2,$$

$$\beta_1 = \frac{m}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad \beta_2 = \frac{m}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

$$q(r) = \frac{(a_0 + a_1)r^4 + (a_2 - ma_0)r^3 - (3\Theta a_0 + a_3)r^2 + a_3 mr - \Theta a_3}{(r-\lambda_1)^2(r-\lambda_2)^2}$$

$$= (a_0 + a_1) + \sum_{s=1,2}\frac{A_s}{(r-\lambda_s)} + \sum_{s=1,2}\frac{B_s}{(r-\lambda_s)^2},$$

$$a_0 = -\frac{4\pi^2}{h^2\gamma_{00}}, \quad a_1 = \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2}, \quad a_2 = \frac{2\pi\alpha e\nu}{ch} \quad \text{und} \quad a_3 = n(n+1).$$

λ_1 und λ_2 sind komplexe Größen, weil $m^2 \ll \Theta$ ist*. $r = 0$, λ_1, λ_2 sind dies außerwesentlichen Singularitäten der Gleichung, während $r = \infty$ eine wesentliche Singularität ist. Es liegt keine Singularität im Endlichen außer dem Nullpunkt auf der reellen Achse. Eine reguläre Lösung in der Umgebung von $r = 0$ kann längs der reellen Achse ins Unendliche fortgesetzt werden. Wir brauchen eine Funktion, die der Differentialgleichung (1′) genügt und sich im Nullpunkt und Unendlichen als endlich verhält.

In der Umgebung von $r = 0$ hat die Fundamentalgleichung die Wurzeln $\varrho = 0$ und $\varrho = 1 - A = -1$. Eine unendliche Reihe der Form $\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n$ (entsprechend $\varrho = 0$) ist die gewünschte Lösung. Nun haben wir die Umgebung von $r = \infty$ zu untersuchen. Wir nehmen dazu die voll ausgebaute

* Beim Uran ist $m \sim 10^{-50}$, $\sim 10^{-64}$; v. Laue, Relativitätstheorie II, S. 238.

Theorie der asymptotischen Darstellung der Lösung von Poincaré* zu Hilfe. Man schreibt die Gleichung als

$$\left\{P_0 \frac{d^2}{dr^2} + P_1 \frac{d}{dr} + P_2\right\} \psi = 0, \tag{1''}$$

worin

$$P_0 = r^5 - 2mr^4 + \cdots, \quad P_1 = 0 \cdot r^5 + 2r^4 + \cdots,$$
$$P_2 = (a_0 + a_1) r^5 + (a_2 - ma_0) r^4 + \cdots$$

ist. Bekanntlich wird die Lösung dargestellt als das Laplacesche Integral

$$\psi = \int_L w(z) e^{zr} dz \tag{2}$$

für einen geeigneten Integrationsweg L. Gleichung (1'') erhält durch partielle Integration die Form

$$\int \left[\frac{d^5}{dz^5}(wz^2) + (a_0 + a_1)\frac{d^5 w}{dz^5} + \cdots\right] e^{zr} dz = 0,$$

wenn der Integrationsweg so gewählt wird, daß die Bedingungen

$$\left[\frac{d^h (wz^k)}{dz^h} \cdot e^{zr}\right]_L = 0 \quad \begin{pmatrix} h = 0, 1, 2, 3, 4 \\ k = 0, 1, 2 \end{pmatrix} \tag{3}$$

befriedigt werden. Die Funktion w ist nun bestimmt durch die Differentialgleichung

$$\{z^2 + (a_0 + a_1)\}\frac{d^5 w}{dz^5} + \{2mz^2 + 8z - (a_2 - ma_0)\}\frac{d^4 w}{dz^4} + \{(m^2 + 2\Theta) z^2$$
$$+ 13mz - (3\Theta a_0 + a_3 - 12)\}\frac{d^3 w}{dz^3} + \{2m\Theta z^2 + (8\Theta + 5m^2) z$$
$$+ (15 - a_3) m\}\frac{d^2 w}{dz^2} + \{\Theta^2 z^2 + 5m\Theta z + (m^2 + 4\Theta - a_3\Theta)\}\frac{dw}{dz}$$
$$+ \Theta m w = 0. \tag{4}$$

Diese Gleichung hat zwei Singularitäten $z = \pm\sqrt{-(a_0 + a_1)} = \pm A$. Eine Lösung der Gleichung (1'') bekommen wir durch die Substitution der Lösung von (4) in (2) für einen geeigneten Integrationsweg. In der Umgebung der Stelle $z = +A$ hat die Gleichung (4) vier homogene Lösungen und eine weitere Lösung der Form $(z - A)^s \mathfrak{P}_1 (z - A)$, $\mathfrak{P}_1$ sei eine Taylorsche Reihe, die für $z = A$ nicht verschwindet. Entsprechendes gilt auch für $z = -A$. Eine Lösung von (1'') ist dann gegeben durch

$$\psi = \int_L \{(z - A)^s \mathfrak{P}_1 (z - A) + \mathfrak{P}_2 (z - A)\} e^{zr} dz. \tag{5}$$

* H. Poincaré. Acta Mathematic. t. VIII; auch eine kurze Darstellung in Traité D'Analyse, t. III, S. 405, von E. Picard.

Nun wählen wir als Integrationsweg eine Linie, die von $-\infty$ kommt und nach einem Kreislauf um $+A$ oder $-A$ wieder nach $-\infty$ geht. Die Bedingungen (3) werden alle dadurch befriedigt. Diese zwei Umläufe um $+A$ und $-A$ liefern zwei Fundamentallösungen von (1″). Die Fundamentalgleichung für (4) hat die Lösungen 0, 1, 2, 3 und noch eine fünfte Lösung

$$s = \frac{a_2 - m a_0}{2A} - mA. \tag{6}$$

Nach der Poincaréschen Theorie wird die Funktion $e^{-Ar} r^{(s+1)} \psi(r)$ im allgemeinen asymptotisch dargestellt durch eine divergente Reihe* $\sum_{n=0}^{\infty} c_n r^{-n}$ und das wichtigste Glied der Lösung der ψ-Gleichung im Unendlichen ist $e^{Ar} r^{-(s+1)}$. Aus den Bezeichnungen auf Seite 689 folgt:

$$a_0 + a_1 = \frac{4\pi^2}{c^2 h^2} (h^2 \nu^2 - \mu^2 c^4).$$

Wir unterscheiden nun zwei Fälle. Wenn $a_0 + a_1$ positiv ist, so ist auch E in der Relation

$$h\nu = \mu c^2 + E$$

positiv. A ist dann rein imaginär, und so ist auch s rein imaginär, wie man gleich aus (6) sieht. Beide Lösungen verhalten sich im Unendlichen als endlich. Es gibt eine Lösung für jede $E > 0$. Für den negativen Wert von $a_0 + a_1$ ist E negativ und A reell. Wenn s keine ganze Zahl ist, dann ist das Integral (5) entsprechend dem Integrationsweg um $-A$ im Unendlichen endlich, aber nicht identisch mit der Reihe, die eine reguläre Lösung um den Nullpunkt darstellt. Für einen ganzzahligen Wert von s ist das Auftreten eines weiteren Faktors $\log(z - A)$ in $\mathfrak{P}_1$ möglich. Die Lösung im Unendlichen hat dann dieselbe Gestalt wie beim nicht ganzzahligen Wert von s, aber diese stimmt auch nicht mit der Lösung im Nullpunkt überein. Für s = ganze Zahl > 3 gibt $\mathfrak{P}_1$ und der veränderte Integrationsweg von $-\infty$ bis zu $-A$ ein Integral, das die beiden Randbedingungen nicht erfüllt. Besonders interessant für uns ist der Fall, wenn *s eine negative ganze Zahl* ist. Es läßt sich dann zeigen, daß, *wenn die entsprechende Lösung* $(z + A)^s \mathfrak{P}_1 (z + A)$ *von Logarithmen frei ist*, ein Normalintegral der Form

$$\psi = e^{-Ar} \sum_{\lambda=0}^{-s-1} c_{\lambda+1} \frac{r^\lambda}{\lambda!}$$

* Ein Normalintegral existiert nur, wenn die Taylorsche Reihe $\mathfrak{P}_1$ auf der ganzen z-Ebene konvergiert oder wenn s ganzzahlig negativ ist und $\mathfrak{P}_1$ keinen logarithmischen Faktor enthält.

existiert. Ist nun l eine ganze Zahl, dann ist für diese Lösung notwendig

$$\frac{a_2 - m a_0}{-2A} + mA = -l,$$

welches liefert

$$h\nu - \mu c^2 = -\frac{\mu e^4}{8 h^2 l^2} - \frac{\pi \mu^2 c^2 e^2}{2 h^2 l^2} m.$$

Das erste Glied rechts ist der gewöhnliche Balmerterm in der Lorentzschen Einheit gemessen. Das zweite Glied entspricht aber in keinem Falle einer Rotverschiebung, weil $m > 0$ ist. Außerdem gibt es eine Lösung des Eigenwertproblems nur, wenn $\mathfrak{P}_1(z + A)$ von Logarithmen frei ist. Das ist aber im allgemeinen *nicht* der Fall und die Balmerformel für negative Energiewerte geht verloren.

L. de Broglie hat vorgeschlagen, die Gleichung (1) von Klein durch die Addition des Gliedes

$$\frac{4\pi^2 c^2}{h^2}\left(\mu^2 - \frac{e^2}{c^2 \alpha^2 \gamma_{00}}\right) u$$

auf der rechten Seite zu ergänzen. Der Ansatz

$$u = \psi e^{\frac{2\pi i}{h}\left(\frac{e}{a} x_0 - Et\right)}$$

gibt dann die ψ-Gleichung, die aber im wesentlichen nicht von der vorigen abweicht. Der Schluß bleibt deshalb auch ungeändert.

Calcutta, University College of Science.

Die relativistisch-wellenmechanische Bewegung des materiellen Teilchens im homogenen Gravitationsfeld.

Von **N. R. Sen** in Kalkutta.

(Eingegangen am 18. August 1930.)

Es wird die Bewegung eines materiellen Teilchens im homogenen Gravitationsfeld nach der relativistischen Wellenmechanik berechnet. Die richtige Energiegleichung (7), (7′) ist ziemlich kompliziert. Für schwaches Gravitationsfeld und große Geschwindigkeit (wie bei nicht zu rasch sich bewegendem Elektron) gilt die Energiegleichung der klassischen Mechanik unter Gleichsetzung der Korpuskulargeschwindigkeit mit der Gruppengeschwindigkeit der Phasenwelle. Eine genäherte Rechnung gibt (8′) und (9).

Wir haben in einer anderen Arbeit das Keplerproblem für die fünfdimensionale Wellengleichung von Klein betrachtet, wo die Heranziehung des Gravitationsfeldes zu einer Abweichung von der Balmerformel führte. Es wird vielleicht nicht ganz ohne Interesse sein, das noch viel einfachere Problem der Bewegung eines materiellen Teilchens im homogenen Gravitationsfeld vom wellenmechanischen Standpunkt aus zu betrachten. Die de Broglie sche Welle* eines solchen Teilchens wird gegeben durch die folgende natürliche Verallgemeinerung im nichteuklidischen Raume der Gleichung von Schrödinger:

$$g^{ik}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^i \partial x^k} - \begin{Bmatrix} i\,k \\ r \end{Bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x^r}\right] = -\frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2 u \quad (r = 1, 2, 3, 4). \tag{1}$$

Es sei ein (quasi-) homogenes Gravitationsfeld gegeben, worin das Linienelement

$$ds^2 = c^2\left(1 + \frac{2g}{c^2}x\right)dt^2 - \frac{dx}{1 + \frac{2g}{c^2}x} - dy^2 - dz^2 \tag{2}$$

gilt. Dies hat in der Nachbarschaft des Nullpunktes eine konstante Beschleunigung g, die durch Massenanhäufungen, z. B. in großer Entfernung in der negativen x-Richtung erzeugt wird. Die Wellengleichung (1) für dies Feld lautet:

$$\left(1 + \frac{2g}{c^2}x\right)\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{1}{1 + \frac{2g}{c^2}x}\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{2g}{c^2}\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2 u. \tag{3}$$

* L. de Broglie, Journ. de phys. **8**, 65, 1927.

Verschwindet nun das Gravitationsfeld $g \to 0$, so ist die Lösung des eindimensionalen Problems:

$$u \sim e^{i(kx - \omega t)}, \quad \omega = \frac{2\pi}{h} E,$$

worin

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2 = \frac{4\pi^2}{c^2 h^2}(E^2 - m_0^2 c^4) \tag{4}$$

ist. Bekanntlich ist für $E = m_0 c^2 (1 - \beta^2)^{-1/2}$, $\beta = v/c$, und damit auch nach (4) $k = \frac{2\pi}{h} m_0 c \beta (1 - \beta^2)^{-1/2}$, die Gruppengeschwindigkeit der de Broglieschen Wellen gegeben durch:

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{kc^2}{\omega} = c\beta = v.$$

Wenn wir nun den Einfluß der Gravitation in (3) betrachten, dürfen wir alle Glieder der höheren Ordnung von g/c^2 vernachlässigen. Die natürliche Grenzbedingung, nämlich das Verhalten im Unendlichen, müssen wir hier durch den Ansatz ersetzen, daß in der Nachbarschaft des Nullpunktes die richtige Lösung der Gleichung (3) für $g \to 0$ stetig in die oben gefundene Lösung übergehen soll. Die Wellenfunktion ψ des eindimensionalen Problems berechnet sich als, wenn wir uns auf die erste Potenz von g/c^2 beschränken,

$$\left.\begin{aligned} u &= \psi e^{-i\omega t}, \quad b = \frac{2g}{c^2}\left(k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right) \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &+ \frac{2g}{c^2}\frac{d\psi}{dx} + (k^2 - bx)\psi = 0, \end{aligned}\right\} \tag{3'}$$

worin k durch (4) bestimmt ist. Diese Gleichung läßt sich leicht lösen, und zu der betrachteten Näherung ist die Lösung

$$\psi \sim \mathrm{Exp}\left[-\frac{g}{c^2}x + ikx + \frac{1}{2}b\left\{\frac{x^2}{2ik} - \frac{2x}{(2ik)^2} + \frac{2}{(2ik)^3}\right\}\right], \tag{5}$$

wie es direkt durch Differentiation verifiziert werden kann. Die Amplitude der ψ-Welle hat nach (3') und (5) den Exponentialfaktor $e^{\frac{2\pi^2 m_0^2}{h^2 k^2} \cdot gx}$ und nimmt in der positiven x-Richtung zu, die der Richtung der Beschleunigung entgegengesetzt ist. Je weiter eine Stelle vom Nullpunkt in der entgegengesetzten Richtung der Beschleunigung liegt, desto wahrscheinlicher ist es, daß das Teilchen sich in dieser befindet. Korpuskularmechanisch heißt das, daß das Teilchen sich in der Richtung bewegt, die der Gravitation entgegengesetzt ist.

Der harmonische Teil der Welle ist

$$\mathrm{Exp}\, i\left\{k x - \frac{g}{2 c^2 k}\left(k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right) x^2 - \omega t\right\}, \tag{5'}$$

der die Phasengeschwindigkeit

$$V = \frac{\omega}{k - \frac{g}{c^2 k}\left(k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right) x} \tag{6}$$

und den Brechungsindex

$$n = \frac{c}{V} = \beta\left\{1 - \left(\frac{1}{c^2} + \frac{1}{v^2}\right) g x\right\}$$

liefert. Hier ist unter $v = c\beta$ die Geschwindigkeit des frei sich bewegenden ($g \to 0$) Teilchens entsprechend der Energie $E = \frac{h}{2\pi}\omega$ zu verstehen. Nun sei U die Gruppengeschwindigkeit der de Broglieschen Wellen (5'), so daß

$$\frac{1}{U} = \frac{d}{d\omega}\left(\frac{\omega}{V}\right)$$

ist. Die Substitution von (6) und (4) liefert die folgende Relation zwischen der Geschwindigkeit U und der Energie E des Teilchens

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{U} &= \frac{1}{c}\frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}}\left\{1 + \frac{3\alpha^2 - 2}{1-\alpha^2}\cdot\frac{g x}{c^2}\right\} \\ \alpha &= \frac{m_0 c^2}{E}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Zunächst spalten wir die Energie in zwei Teile auf:

$$E = m_0 c^2 + \varepsilon,$$

$\varepsilon \ll m_0 c^2$, und erhalten die Gleichung:

$$\frac{1}{2} m_0 U^2\left(1 + \frac{3\varepsilon}{2 m_0 c^2}\right) = \varepsilon\left[1 - \frac{9}{4}\frac{g x}{c^2} + \frac{m_0 g x}{2\varepsilon}\right]^{-2}. \tag{7'}$$

Als erste Näherung wird gesetzt:

$$\frac{1}{2} m_0 U^2 = \varepsilon\left(1 + \frac{m_0 g x}{2\varepsilon}\right)^{-2},$$

was eine Gleichung dritter Ordnung für die mechanische Energie ε gibt. Ist das Gravitationsfeld schwach (d. h. die potentielle Energie klein gegen die gesamte mechanische Energie), so liefert diese die bekannte Energiegleichung der klassischen Mechanik:

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2} m_0 U^2 + m_0 g x \tag{8}$$

für das in dem Beschleunigungsfeld entgegen der Gravitation sich bewegende Teilchen. Hierin ist die Gruppengeschwindigkeit der Phasenwelle als identisch mit der Geschwindigkeit der Korpuskel vorausgesetzt. Für bessere Approximation scheint der Term U^2/c^2 nicht ganz vernachlässigbar zu sein. Es gilt die folgende Formel:

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{2} m_0 U^2 + m_0 g x\right)\left[1 - \frac{4 g x}{c^2} + \frac{3}{4}\frac{U^2}{c^2} - \frac{3}{4}\left(\frac{m_0 g x}{\varepsilon}\right)^2 + \cdots\right] \quad (8')$$

für schwache Gravitation und verhältnismäßig große, z. B. elektronische Geschwindigkeit. Gleichung (7) erlaubt eine andere Deutung. Ersetzen wir dort E durch die Einsteinsche Formel:

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

worin v die Geschwindigkeit des mit der Energie E sich frei bewegenden Teilchens ($g \to 0$) bedeutet, so entsteht die Gleichung

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{v}\left(1 + \frac{g x}{v^2} - \frac{3 g x}{c^2}\right),$$

die schließlich für schwache Gravitation liefert:

$$v^2 = U^2 + 2 g x - 6 g x \frac{v^2}{c^2}. \quad (9)$$

Auf der rechten Seite ist nur die Näherungsformel für v^2 zu benutzen. Indem v die Geschwindigkeit des sich frei bewegenden Teilchens bedeutet, das dieselbe Gesamtenergie hat wie bei der Bewegung im Schwerefeld, kann man die Gleichung (9) als die relativistisch-wellenmechanische Erweiterung der kinematischen Gleichung

$$v^2 = U^2 + 2 g x$$

ansehen.

Kalkutta, University College of Science.

Über die Diracsche Gleichung.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 29. Oktober 1930.)

Es wird der Zusammenhang zwischen den Maxwelschen und den Diracschen Gleichungen untersucht.

In einem vom Verfasser veröffentlichten Artikel† waren die Maxwellschen Gleichungen aus den Diracschen unter bestimmten Bedingungen entwickelt.

Diese Bedingungen sind aus der Forderung entstanden, daß der elektrische Strom und die elektrische Ladung die bekannten von Dirac angegebenen Ausdrücke haben und daß es keine magnetischen Ladungen und keine magnetischen Ströme gibt.

Wenn man diese Annahme fallen läßt, d. h. die Existenz magnetischer Ladungen und Ströme annimmt und von den Diracschen abweichende Ausdrücke für die elektrische Dichte und die elektrischen Ströme voraussetzt, so wird gezeigt, daß die Maxwellschen Gleichungen ohne jede Bedingung aus den Diracschen folgen.

Um das zu beweisen, gehen wir von der Diracschen Gleichung:

$$\frac{h}{2\pi i}\sum_1^{5} E_\alpha \frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha} + \sum_1^{4} \frac{e}{c} A_\alpha E_\alpha \psi + mc E_5 \psi = 0 \qquad \text{(A)}$$

und der mit ihr konjugierten Gleichung:

$$-\frac{h}{2\pi i}\sum_1^{4} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_\alpha} E_\alpha + \sum_1^{4} \frac{e}{c} A_\alpha \psi^* E_\alpha + mc \psi^* E_5 = 0 \qquad \text{(B)}$$

aus.

In diesen Gleichungen sollen $A_1 A_2 A_3$ die Komponenten des Vektorpotentials der äußeren elektromagnetischen Kräfte bezeichnen und soll $A_4 = i\Phi_0$ sein, wo Φ_0 das skalare Potential der äußeren Kräfte ist.

Die Größen E_α sollen die folgenden Relationen erfüllen:

$$E_\alpha^2 = 1; \quad E_\alpha E_\beta + E_\beta E_\alpha = 0.$$

E_5 kann nach Proca†† so gewählt werden, daß

$$E_5 = E_1 E_2 E_3 E_4$$

† ZS. f. Phys. **63**, 713, 1930.

†† M. Proca, Journ. de phys. **1**, 235, 1930.

wird. Durch Multiplikation der Gleichung (A) mit $\psi^* E_k E_5$ und der Gleichung (B) mit $E_5 E_k \psi$ und nachfolgender Addition dieser Gleichungen ergibt sich:

$$2mc\psi^* E_k \psi - 2\frac{e}{c} A_k \psi^* E_5 \psi - \frac{h}{2\pi i}\left(\psi^* E_5 \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} E_5 \psi\right) + \frac{h}{2\pi i} \sum{}' \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \psi^* E_k E_5 E_\alpha \psi = 0, \qquad \text{(I)}$$

wo Σ' die Summe der Terme

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \psi^* E_k E_5 E_\alpha \psi$$

für alle α bezeichnet, welche von k verschieden sind.

Wenn man weiter die Gleichung (A) mit $\psi^* E_k$ und die Gleichung (B) mit $E_k \psi$ multipliziert und dann die so erhaltenen Gleichungen addiert, so folgt die Relation:

$$2\frac{e}{k} A_k \psi^* \psi + \frac{h}{2\pi i} \sum{}' \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \psi^* E_k E_\alpha \psi + \frac{h}{2\pi i}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} \psi\right) = 0. \qquad \text{(II)}$$

Aus (I) erhalten wir durch Einsetzen der Zahlen 1, 2, 3, 4 für k die folgenden vier Gleichungen:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \psi^* E_1 E_5 E_4 \psi + \frac{\partial}{\partial x_2} \psi^* E_2 E_5 E_4 \psi + \frac{\partial}{\partial x_3} \psi^* E_3 E_5 E_4 \psi = 4\pi \left\{\frac{mci}{h} \psi^* E_4 \psi - \frac{ei}{hc} A_4 \psi^* E_5 \psi - \frac{i}{4\pi e}\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} E_5 \psi - \psi^* E_5 \frac{\partial \psi}{\partial t}\right)\right\}, \qquad \text{(Ia)}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} \psi^* E_1 E_5 E_4 \psi - \frac{4\pi}{c}\left\{\frac{mc^2}{h} \psi^* E_1 \psi - \frac{e}{h} A_1 \psi^* E_5 \psi + \frac{ci}{4\pi}\left(\psi^* E_5 \frac{\partial \psi}{\partial x_1} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_1} E_5 \psi\right)\right\} = \frac{\partial}{\partial x_2} \psi^* E_4 i E_3 \psi - \frac{\partial}{\partial x_3} \psi^* E_4 i E_2 \psi, \qquad \text{(Ib)}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} \psi^* E_2 E_5 E_4 \psi - \frac{4\pi}{c}\left\{\frac{mc^2}{h} \psi^* E_2 \psi - \frac{e}{h} A_2 \psi^* E_5 \psi + \frac{ci}{4\pi}\left(\psi^* E_5 \frac{\partial \psi}{\partial x_2} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_2} E_5 \psi\right)\right\} = \frac{\partial}{\partial x_1} \psi^* E_4 i E_2 \psi - \frac{\partial}{\partial x_2} \psi^* E_4 i E_2 \psi, \qquad \text{(Ic)}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\psi^* E_3 E_5 E_4 \psi$$
$$-\frac{4\pi}{c}\left\{\frac{mc^2}{h}\psi^* E_3 \psi - \frac{e}{h} A_3 \psi^* E_5 \psi + \frac{ci}{4\pi}\left(\psi^* E_5 \frac{\partial \psi}{\partial x_3} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_3} E_5 \psi\right)\right\}$$
$$= \frac{\partial}{\partial x_3}\psi^* E_4 i E_1 \psi - \frac{\partial}{\partial x_1}\psi^* E_4 i E_3 \psi. \qquad \text{(Id)}$$

Für $k = 1, 2, 3, 4$ ergeben sich aus (II) weitere vier Gleichungen:

$$\frac{\partial}{\partial x_1}\psi^* E_4 i E_1 \psi + \frac{\partial}{\partial x_2}\psi^* E_4 i E_2 \psi + \frac{\partial}{\partial x_3}\psi^* E_4 i E_3 \psi$$
$$= 4\pi\left\{\frac{ie}{hc} A_4 \psi^* \psi + \frac{i}{4\pi c}\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t}\right)\right\}, \qquad \text{(IIa)}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\psi^* E_4 i E_1 \psi + \frac{4\pi}{c}\left\{\frac{e}{h} A_1 \psi^* i \psi + \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_1} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_1}\psi\right)\right\}$$
$$= \frac{\partial}{\partial x_3}\psi^* E_2 E_5 E_4 \psi - \frac{\partial}{\partial x_2}\psi^* E_1 E_5 E_4 \psi, \qquad \text{(IIb)}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\psi^* E_4 i E_2 \psi + \frac{4\pi}{c}\left\{\frac{e}{h} A_2 \psi^* i \psi + \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_2} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_2}\psi\right)\right\}$$
$$= \frac{\partial}{\partial x_1}\psi^* E_3 E_5 E_4 \psi - \frac{\partial}{\partial x_3}\psi^* E_1 E_5 E_4 \psi, \qquad \text{(IIc)}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\psi^* E_4 i E_3 \psi + \frac{4\pi}{c}\left\{\frac{e}{h} A_3 \psi^* i \psi + \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_3} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_3}\psi\right)\right\}$$
$$= \frac{\partial}{\partial x_2}\psi^* E_1 E_5 E_4 \psi - \frac{\partial}{\partial x_1}\psi^* E_2 E_5 E_4 \psi. \qquad \text{(IId)}$$

Wenn man diese Gleichungen mit denen von Maxwell vergleicht, so erhält man für die Komponente E_α des elektrischen Feldes und für die Komponente H_α des magnetischen Feldes folgende Ausdrücke:

$$E_\alpha = \varkappa \,.\, \psi^* E_\alpha E_5 E_4 \psi,$$
$$H_\alpha = \varkappa \,.\, \psi^* E_4 i E_\alpha \psi,$$

wo $\varkappa$ eine Konstante ist.

Für die Dichte ϱ der elektrischen Ladung und für die elektrische Stromkomponente u_s müssen wir dann annehmen:

$$\varrho = \varkappa \cdot \frac{mci}{h}\psi^* E_4 \psi - \varkappa \frac{e}{c}\frac{A_4 i}{h}\psi^* E_5 \psi$$
$$- \varkappa \frac{i}{4\pi c}\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} E_5 \psi - \psi^* E_5 \frac{\partial \psi}{\partial t}\right),$$

$$u_s = -\varkappa mc^2 \psi^* E_5 \psi + \varkappa \frac{e}{h} A_s \psi^* E_5 \psi$$
$$+ \varkappa \frac{ci}{4\pi}\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_s} E_5 \psi - \psi^* E_5 \frac{\partial \psi}{\partial x_s}\right),$$

Diese Ausdrücke weichen von den allgemein angenommenen ab, welche lauten:

$$\varrho = \varkappa \frac{mci}{h} \psi^* E_4 \psi; \qquad u_s = -\varkappa \cdot mc^2 \psi^* E_5 \psi.$$

Entsprechend folgt für die Dichte σ der magnetischen Ladung und die Komponente v_s des magnetischen Stromes:

$$\sigma = \varkappa \frac{e}{hc} A_4 \psi^* \psi + \frac{\varkappa}{4\pi c}\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t}\right),$$

$$v_s = \varkappa \frac{e}{h} A_s \psi^* i \psi + \frac{\varkappa c}{4\pi}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_s} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_s} \psi\right).$$

Diese Ausdrücke von ϱ, u_s, σ, v_s müssen die beiden folgenden Kontinuitätsgleichungen erfüllen:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum \frac{\partial u_s}{\partial x_s} = 0; \qquad \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \sum \frac{\partial v_s}{\partial x_s} = 0. \tag{III}$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke von ϱ, u_s; σ, v_s in (III) erhalten wir:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum \frac{\partial u_s}{\partial x_s} = -\varkappa \frac{mc^2}{h} \sum_1^4 \frac{\partial \psi^* E_a \psi}{\partial x_a} + \varkappa \frac{e}{h} \sum_1^4 A_a \frac{\partial \psi^* E_5 \psi}{\partial x_a}$$
$$+ \varkappa \frac{e}{h} \left[\sum_1^4 \frac{\partial A_s}{\partial x_s}\right] \psi^* E_5 \psi + \varkappa \frac{ci}{4\pi} [\psi^* E_5 \Box \psi - \Box \psi^* E_5 \psi],$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \sum_1^3 \frac{\partial v_s}{\partial x_s} = \varkappa \frac{e}{h} \left[\sum_1^4 A_s \frac{\partial \psi^* i \psi}{\partial x_s}\right] + \varkappa \frac{ei}{h} \left[\sum_1^4 \frac{\partial A_s}{\partial x_s}\right] \psi^* \psi$$
$$+ \varkappa \frac{0}{4\pi} \cdot [\Box \psi^* \cdot \psi - \psi^* \Box \psi],$$

wo

$$\Box = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \sum_1^3 \frac{\partial^2}{\partial x_a^2}.$$

Wenn man die Gleichung (A) mit ψ^* und die Gleichung (B) mit $-\psi$ multipliziert und dann die so erhaltenen Gleichungen addiert, so folgt:

$$\sum_1^4 \frac{\partial}{\partial x_s} \psi^* E_s \psi = 0.$$

Da $A_4 = i\Phi_0$, so folgt weiter:

$$\sum_1^4 \frac{\partial A_s}{\partial x_s} = \frac{\partial \Phi_0}{c \partial t} + \operatorname{div} A = 0,$$

da wie bekannt:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \Phi_0}{\partial t} + \operatorname{div} A = 0$$

ist. Für

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_1^3 \frac{\partial u_s}{\partial x_s} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \sum_1^3 \frac{\partial v_s}{\partial x_s}$$

ergibt sich dann:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_1^3 \frac{\partial u_s}{\partial x_s} = \varkappa \frac{e}{h} \sum_1^4 A_a \frac{\partial \psi^* E_5 \psi}{\partial x_a} + \varkappa \frac{c i}{4\pi} [\psi^* E_5 \Box \psi - \Box \psi^* E_5 \psi], \quad \text{(IIIa)}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \sum_1^3 \frac{\partial v_s}{\partial x_s} = \varkappa \frac{e}{h} \sum_1^4 A_s \frac{\partial \psi^* i \psi}{\partial x_s} + \varkappa \frac{c}{4\pi} [\Box \psi^* \cdot \psi - \psi^* \cdot \Box \psi]. \quad \text{(IIIb)}$$

Für $\Box \psi$ erhalten wir aus (A):

$$\Box \psi = \frac{2\pi i}{h} \frac{e}{c} \left(\sum_1^4 \frac{\partial A_a}{\partial x_a} \right) \psi + \frac{4\pi i}{h} \frac{e}{c} \sum A_a \frac{\partial \psi}{\partial x_a}$$

$$+ \frac{2\pi i}{h} \sum \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_a}{\partial x_\beta} - \frac{\partial A_\beta}{\partial x_a} \right) E_\beta E_a \psi - \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{e^2}{c^2} \left(\sum A_a^2 \right) \psi - \frac{4\pi^2}{h^2} m^2 c^2 \psi$$

und für $\Box \psi^*$ aus (B):

$$\Box \psi^* = -\frac{2\pi i}{h} \frac{e}{c} \left(\sum_1^4 \frac{\partial A_a}{\partial x_a} \right) \psi^* - \frac{4\pi i}{h} \frac{e}{c} \sum A_a \frac{\partial \psi^*}{\partial x_a}$$

$$- \frac{2\pi i}{h} \sum \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_a}{\partial x_\beta} - \frac{\partial A_\beta}{\partial x_a} \right) \psi^* E_a E_\beta - \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{e^2}{c^2} \left(\sum A_a^2 \right) \psi^* - \frac{4\pi^2}{h^2} m^2 c^2 \psi^*.$$

Da

$$\sum_1^4 \frac{\partial A_a}{\partial x_a} = \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi_0}{\partial t} + \operatorname{div} A = 0,$$

so folgen für $\psi^* E_5 \Box \psi - \Box \psi^* E_5 \cdot \psi$ und $\psi^* \Box \psi - \Box \psi^* \cdot \psi$ die Ausdrücke:

$$\psi^* E_5 \Box \psi - \Box \psi^* E_5 \psi = \frac{4\pi i}{h} \frac{e}{c} \sum_1^4 A_a \frac{\partial \psi^* E_5 \psi}{\partial x_a},$$

$$\psi^* \Box \psi - \Box \psi^* \cdot \psi = \frac{4\pi i}{h} \frac{e}{c} \sum_1^4 A_a \frac{\partial \psi^* \psi}{\partial x_a}.$$

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in (IIIa) und (IIIb) erhalten wir:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_1^3 \frac{\partial u_s}{\partial x_s} = 0; \qquad \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \sum_1^3 \frac{\partial v_s}{\partial x_s} = 0.$$

Es folgt also, daß die hier gewonnenen Ausdrücke von ϱ, u_s; σ, v_s alle Bedingungen erfüllen.

Die Existenz magnetischer Ladungen und magnetischer Ströme ergibt sich also aus der Gleichung von Dirac.

Wir werden noch zeigen, daß zwischen den oben definierten Vektoren des elektromagnetischen Feldes und dem Spin von Elektronen eine enge Verbindung besteht.

Für die Raumkomponenten des Spins $\mathfrak{S}$ haben wir wie bekannt:

$$\mathfrak{S}_{\alpha\beta} = \frac{h}{4\pi i} E_\alpha E_\beta,$$

oder da

$$E_5 = E_1 E_2 E_3 E_4,$$

$$\mathfrak{S}_{\alpha\beta} = \frac{h}{4\pi i} E_\gamma E_5 E_4,$$

wo $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$ und $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, und für die Raumzeitkomponenten des Spins $\mathfrak{S}$ entsprechend:

$$\mathfrak{S}_{\alpha 4} = \frac{h}{4\pi i} E_\alpha E_4.$$

Wenn wir jetzt $E_\gamma E_5 E_4$ und $E_\alpha E_4$ in den Ausdrücken des elektrischen und magnetischen Vektors durch entsprechende Komponenten des Spins ersetzen, so ergibt sich:

$$E_\gamma = \varkappa \frac{4\pi i}{h} \psi^* \mathfrak{S}_{\alpha\beta} \psi; \qquad H_\alpha = \varkappa \frac{4\pi i}{h} \psi^* \mathfrak{S}_{\alpha 4} \psi.$$

Aus diesen Relationen folgt also, daß das elektromagnetische Feld eng mit dem Elektronenspin verbunden ist.

Für ϱ, u_s, E_s; σ, v_s, H_s erhält man andere, den möglichen Anwendungen mehr angepaßte Ausdrücke, wenn man ψ und ψ^* in Reihen der Eigenfunktionen ψ_n^*, ψ_n entwickelt.

Wenn man setzt:

$$\psi = \sum c_n \psi_n; \qquad \psi^* = \sum c_n^* \psi_n^*,$$

wo

$$\psi_n = \psi_{0n} e^{-\frac{2\pi i}{h} W_n t}; \qquad \psi_n^* = \psi_{0n}^0 e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}$$

und c_n, c_n^* Konstante sind, so erhält man für ϱ, σ, u_s, v_s, E_s, H_s die Ausdrücke:

$$\varrho = \sum_{n,m} \varrho_{n,m}; \quad \sigma = \sum_{n,m} \sigma_{n,m}; \quad u_s = \sum_{n,m} u_{s,n,m}; \quad v_s = \sum_{n,m} v_{s,n,m},$$

$$E_s = \sum_{n,m} E_{s,n,m}; \quad H_s = \sum_{n,m} H_{s,n,m}.$$

Für $\varrho_{n,m}$, $\sigma_{n,m}$, $u_{s,n,m}$, $v_{s,n,m}$, $E_{s,n,m}$, $H_{s,n,m}$ haben wir gesetzt:

$$\varrho_{n,m} = \frac{\varkappa}{hc} c_n^* c_m \left\{ \psi_{0n} E_4 i \psi_{0m} + \left(c\Phi_0 + \frac{W_n + W_m}{2} \right) \psi_{0n}^* E_5 \psi_{0m} \right\} c^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t};$$

$$\sigma_{n,m} = \frac{\varkappa}{hc} c_n^* c_m \left(c\Phi_0 + \frac{W_n + W_m}{2} \right) \psi_{0n}^* i \psi_{0m} c^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t};$$

$$E_{s,n,m} = \frac{4\pi i}{h} \varkappa c_n^* c_m \psi_{0n}^* \mathfrak{S}_{\alpha\beta} \psi_{0m} c^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t};$$

$$H_{s,n,m} = \frac{4\pi i}{h} \varkappa c_n^* c_m \psi_{0n}^* \mathfrak{S}_{s4} \psi_{0m} c^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t};$$

$$u_{s,n,m} = c_n^* c_m \left\{ -\varkappa m c^2 \psi_{0n}^* E_5 \psi_{0m} + \varkappa \frac{e}{h} A_s \psi_{0n}^* E_5 \psi_{0m} + \frac{\varkappa c i}{4\pi} \left(\frac{\partial \psi_{0n}^*}{\partial x_s} E_5 \psi_{0m} - \psi_{0n}^* E_5 \frac{\partial \psi_{0m}}{\partial x_s} \right) \right\} c^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t};$$

$$v_{s,n,m} = c_n^* c_m \left\{ \varkappa \frac{e}{h} A_s \psi_{0n}^* i \psi_{0m} + \frac{\varkappa c}{4\pi} \left(\psi_{0n}^* \frac{\partial \psi_{0m}}{\partial x_s} - \frac{\partial \psi_{0n}^*}{\partial x_s} \psi_{0m} \right) \right\} c^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)t}$$

Aus diesen Ausdrücken folgt, daß wir für alle n und m, für welche

$$W_n = W_m$$

ist, d. h. für Entartungsfälle es mit einem elektrostatischen und einem magnetostatischen Felde zu tun haben.

Bemerkung zu den Theorien der Adsorption von Frenkel und Hückel.

Von **A. Ganguli** in Benares.

(Eingegangen am 2. November 1930.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit haben Kar und Ganguli* die bekannte Langmuirsche Adsorptionsformel**

$$c = \frac{K\eta}{1-\eta\beta} \tag{1}$$

statistisch abgeleitet. Hier ist c die Konzentration, η die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge, β eine Konstante, die gleich der doppelten molekularen Platzbeanspruchung ist, und die Langmuirsche Konstante

$$K = \frac{(2\pi m k T)^{1/2}}{\varrho} e^{-\frac{a}{kT}}, \tag{2}$$

mit der Konstanten ϱ, die gleich einem Vielfachen der Planckschen universellen Konstante h ist; a ist das Adsorptionspotential, m die Masse des adsorbierten Stoffes; π, k und T haben ihre üblichen Bedeutungen. Für monomolekulare Adsorption hat ϱ den Minimalwert h, wodurch sich der Wert von K auf

$$K = \frac{(2\pi m k T)^{1/2}}{h} e^{-\frac{a}{kT}} \tag{2a}$$

reduziert. Später wurde in einer Reihe von Arbeiten*** dieselbe statistische Methode erfolgreich auf elektrische, Elektronen- und Quantenadsorption angewendet, und es wurden die bekannten Gleichungen von Saha, Richardson und Planck abgeleitet.

Inzwischen hat, seitdem Langmuir seine Theorie der Adsorption aufgestellt hat, Frenkel**** die Frage gründlich untersucht; er verwendete das Maxwellsche Verteilungsgesetz und kam zu der Formel

$$\frac{n}{S} = \frac{n'}{V}\tau_0\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\, e^{\frac{u_0}{kT}}; \tag{3}$$

---

* K. C. Kar u. A. Ganguli, Phys. ZS. **30**, 918, 1929; vgl. auch A. Ganguli, Journ. Phys. Chem. **34**, 665, 1930.

** I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1165, 1915; auch D. Reichinstein, ZS. f. Elektrochem. **21**, 360, 1915.

*** K. C. Kar u. A. Ganguli, ZS. f. Phys. **61**, 411, 1930; **62**, 510, 1930; A. Ganguli, ebenda, im Druck.

**** J. Frenkel, ebenda **25**, 287, 1924.

n ist die auf der Oberfläche S adsorbierte Menge, n' die Zahl gasförmiger Moleküle in einem Volumen V, τ_0 die Schwingungsdauer der senkrecht zur Oberfläche des Adsorbens schwingenden adsorbierten Moleküle, u_0 die Adsorptionswärme pro Molekül. Später hat Hückel* ebenfalls die Langmuirsche Gleichung abgeleitet, und zwar in der Form

$$q = \frac{c_1 c_2 p}{1 + c_2 p}, \tag{4}$$

wo q die adsorbierte Menge, p der Druck, c_1 eine Konstante, die die Zahl der Adsorptionszentren angibt, und c_2 eine zweite Konstante ist, die gegeben ist durch

$$c_2 = v e^{\frac{E}{kT}}; \tag{5}$$

v ist der Wirkungsbereich der adsorbierten Moleküle und E das Adsorptionspotential.

Zweck der vorliegenden Bemerkung ist der Nachweis, daß die Gleichungen (3) und (4) von Frenkel und Hückel leicht in Gleichung (1) übergeführt werden können und dabei unsern Wert für die Langmuirsche Konstante K liefern.

Die Frenkelsche Gleichung. Führen wir eine Oberflächenkorrektion ein entsprechend der van der Waalsschen Volumenkorrektion, so müssen wir S in Gleichung (3) durch $S - n\sigma$ ersetzen, wo n die Zahl der adsorbierten Moleküle bedeutet. Setzen wir so $n'/V = p/kT$, so ergibt sich aus der Frenkelschen Gleichung (3)

$$\frac{n}{S - n\sigma} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \tau_0 e^{\frac{u_0}{kT}} \tag{6}$$

oder nach Umformung

$$\frac{S}{n} = \sigma_0 \left(1 + \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{p \sigma_0 \tau_0} e^{-\frac{u_0}{kT}}\right). \tag{7}$$

Es sei darauf hingewiesen, daß diese Gleichung sich von der entsprechenden Gleichung

$$\frac{S}{n} = \sigma_0 \left(1 + \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{p \sigma_0 \tau_0}\right) e^{-\frac{u_0}{kT}} \tag{8}$$

von Frenkel unterscheidet, die offenbar falsch ist. Setzen wir nun

$$\left.\begin{aligned} \frac{n}{S} &= \eta, \\ \frac{n'}{V} &= \frac{p}{kT} = c, \\ \sigma_0 &= \beta, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

* E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, S. 172.

so reduziert sich (7) auf die folgende Form:

$$\frac{1}{\eta} = \beta\left(1 + \frac{\sqrt{2\pi m k T}}{c k T \beta \tau_0} e^{-\frac{u_0}{kT}}\right) \tag{10}$$

oder

$$c = \frac{(2\pi m k T)^{1/2}}{k T \tau_0} e^{-\frac{u_0}{kT}} \cdot \frac{\eta}{1-\eta\beta}; \tag{11}$$

dies ist identisch mit Gleichung (1), wenn wir die Langmuirsche Konstante

$$K = \frac{(2\pi m k T)^{1/2}}{k T \tau_0} e^{-\frac{u_0}{kT}} \tag{12}$$

setzen. Nun kann man die Adsorptionswärme u_0 mit dem Adsorptionspotential a in Gleichung (2) identifizieren, worauf schon in einer früheren Arbeit* hingewiesen wurde. Ferner ist die Frenkelsche Schwingungsdauer τ_0 gleich $1/\nu$, wo ν die Frequenz ist, wie in einer vor kurzem erschienenen Bemerkung** gezeigt wurde: die Energie des adsorbierten Moleküls, als linearer Oszillator betrachtet, ist $nh\nu = kT$. Wir haben also

$$\tau_0 = \frac{1}{\nu} = \frac{nh}{kT} = \frac{\varrho}{kT}. \tag{13}$$

Setzen wir dies in Gleichung (12) ein, so erhalten wir leicht den Wert von K, wie er in Gleichung (2) oder (2a) gegeben ist. Es ist sehr interessant, daß der durch Einsetzen der Werte für h, k und T (für Zimmertemperaturen) in Gleichung (13) berechnete Wert für τ_0 von der Größenordnung 10^{-13} sec ist. Dies steht mit den von Langmuir*** für verschiedene Substanzen gefundenen Werten für τ_0 in Übereinstimmung.

Die Hückelsche Gleichung. Das v in der Hückelschen Gleichung (5) ist nach Herzfeld****

$$v = \left(\frac{\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}}{2\pi\nu}\right)^3 = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi k T m}}\right)^3 \frac{(kT)^3}{\nu^3}, \tag{14}$$

wo ν die Schwingungsfrequenz des adsorbierten Moleküls bedeutet. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß Herzfeld diesen Ausdruck für v erhält, indem er die Gasdichte statt des Druckes benutzt. Um den Aus-

* Vgl. Anmerkung *, S. 704.
** A. Ganguli, ZS. f. Phys. **64**, 81, 1930.
*** I. Langmuir, Phys. Rev. **8**, 149, 1916.
**** K. F. Herzfeld, Phys. ZS. **22**, 186, 1921; vgl. auch O. Stern, ebenda **14**, 629, 1913.

druck in Abhängigkeit vom Druck zu bekommen, muß man durch kT dividieren (da $p/kT = c$)*. Dann erhält man aus Gleichung (5)

$$c_2 = v' e^{\frac{E}{kT}} = \frac{v}{kT} e^{\frac{E}{kT}}. \tag{15}$$

Setzt man diesen Wert für c_2 in Gleichung (4) ein, so ergibt sich

$$q = \frac{c_1 \cdot \frac{p}{(2\pi m k T)^{3/2}} \cdot \frac{(kT)^2}{v^3} e^{\frac{E}{kT}}}{1 + \frac{p}{(2\pi m k T)^{3/2}} \frac{(kT)^2}{v^3} e^{\frac{E}{kT}}}, \tag{16}$$

was mit einer von Sexl** gefundenen Gleichung identisch ist, wenn man das Hückelsche Adsorptionspotential mit der potentiellen Energie χ des Gases in der Gleichung von Sexl identifiziert. In einer kürzlich erschienenen Bemerkung*** haben wir gezeigt, daß diese sich auf unsere Gleichung (1) zurückführen läßt und dabei unseren Wert für die Langmuirsche Konstante K liefert.

Zum Schluß muß ich Herrn Dr. K. C. Kar für sein Interesse an dieser Arbeit danken.

Physical Chemistry Laboratory, Hindu University, Benares, September 1930.

---

* M. Polanyi benutzt den von Stern-Herzfeld gegebenen Wert für v ohne eine Korrektion für das Druckglied einzuführen, was offensichtlich falsch ist. Vgl. M. Polanyi, ZS. f. phys. Chem. **138**, 459, 1928.

** Th. Sexl, ZS. f. Phys. **48**, 607, 1928.

*** A. Ganguli, l. c., Anm.**, S. 706.

Eine Bemerkung zu der Arbeit von Herrn G. Wataghin: Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie.

Von **L. Infeld** in Lwów.

(Eingegangen am 6. November 1930.)

Die von Herrn G. Wataghin in seiner Arbeit* gefolgerten Beziehungen, d. h. (I) und (II), ergeben sich sofort in ganz einfacher Weise aus den in meiner Arbeit** erhaltenen Ungleichungen, und sie wurden von mir bei Berechnung der numerischen Werte für das Elektron und Proton benutzt.

Ungleichung (I) wurde schon früher von Herrn A. E. Ruark*** ausführlich diskutiert.

Es sei noch bemerkt, daß die Ungleichung (I) und (II) (wie ich gezeigt habe) nur für freie Elektronen und Protonen gelten.

---

* G. Wataghin, ZS. f. Phys. **65**, 285, 1930, eingegangen am 25. August 1930.
** L. Infeld, ebenda **61**, 703, 1930; vgl. S. 708—709.
*** A. Ruark, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 322, 1928.

Die Formel von O. Stern und die Hypothese von L. de Broglie über die „Ruhemasse" der Lichtquanten.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 8. November 1930.)

O. Stern hat vor etwa 5 Jahren eine Formel aufgestellt für das Gleichgewicht zwischen Materie und strahlender Energie. Es erweist sich nun, daß diese Formel auch zur Entscheidung der Frage über die „Ruhemasse" der Lichtquanten herangezogen werden kann. Hinsichtlich dieser Frage sind bis jetzt folgende drei Hypothesen aufgestellt worden: 1. die Ruhemasse der Lichtquanten ist gleich Null; 2. die Ruhemasse ist von der Größenordnung 10^{-50} g und die Geschwindigkeit der Lichtquanten etwas kleiner als die „Grenzgeschwindigkeit" c (Hypothese von Louis de Broglie); 3. die Lichtquanten haben eine veränderliche „effektive" Ruhemasse. In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, daß die dritte Hypothese der Wirklichkeit viel näher entsprechen muß als die beiden ersteren.

Vor etwa 5 Jahren hat O. Stern einen Artikel über die Umwandlung von Atomen in Strahlung veröffentlicht*. Wenn n die Zahl der in 1 ccm befindlichen materiellen Partikelchen bedeutet, so gilt nach O. Stern im Falle des Gleichgewichts zwischen Materie und Strahlung folgende Beziehung:

$$n = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{m c^2}{k T}}, \tag{1}$$

wo m die Ruhemasse eines Partikelchens bedeutet (die Bedeutungen von k, h, c und T darf ich wohl als bekannt voraussetzen).

Es taucht nun die interessante Frage auf, ob man die Formel (1) nicht auch auf die Hohlraumstrahlung *selbst* anwenden dürfe, die man ja als „Lichtquantengas" auffassen kann. Offenbar müßte man m gleich der „Ruhemasse" eines Lichtquants setzen und würde dann n, d. h. die Zahl der in 1 ccm befindlichen Lichtquanten erhalten. Wie groß ist aber die „Ruhemasse" eines Lichtquants?

Ist M die Masse eines sich mit der Geschwindigkeit v bewegenden Körpers und m seine Ruhemasse, so gilt bekanntlich die Beziehung:

$$M = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{2}$$

Ist die Geschwindigkeit $v = c$ und m von Null verschieden, so muß M unendlich groß werden. Da aber bei den Lichtquanten ihre Masse M

* Otto Stern, ZS. f. phys. Chem. **120**, 60, 1926.

endlich bleibt, ist man scheinbar gezwungen, ihre Ruhemasse $m = 0$ zu setzen. In einem solchen Falle erhalten wir aus (1) für die Zahl der in 1 ccm befindlichen Lichtquanten

$$n = 0, \tag{3}$$

also einen offenbaren Unsinn.

L. de Broglie nimmt an, daß die Geschwindigkeit der Lichtquanten zwar sehr nahe an die Grenzgeschwindigkeit c heranreiche, aber immerhin etwas kleiner sei. Eine solche Hypothese macht es möglich, den Lichtquanten eine von Null verschiedene Ruhemasse zuzuschreiben, welche nach de Broglie von der Größenordnung 10^{-50} g sein soll*. Wenn wir dementsprechend $m = 10^{-50}$ setzen, so erhalten wir aus (1)

$$n = 1{,}575 \cdot 10^{-74} \left(\frac{kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{10^{-50} c^2}{kT}} \tag{4}$$

Ich habe in meinem Artikel „Über die Struktur der Lichtquanten" folgende Abänderung der Hypothese von L. de Broglie vorgeschlagen: die Lichtquanten besitzen keine konstante, sondern eine veränderliche „effektive" Ruhemasse. In dem Falle von Hohlraumstrahlung ist das *durchschnittliche* Verhältnis der Masse eines Lichtquants zu seiner Ruhemasse immer gleich $68{,}5\,\pi$; bei jeder beliebigen Temperatur stellt sich dieses Verhältnis automatisch ein**. Da die Masse eines bewegten Lichtquants gleich $h\nu/c^2$ ist, so beträgt seine Ruhemasse

$$m = \frac{h\nu}{68{,}5\,\pi c^2}. \tag{5}$$

Die durchschnittliche Energie eines Lichtquants kann gleich

$$h\nu = 2{,}70\,kT \tag{6}$$

angenommen werden***. Aus (5) und (6) erhalten wir

$$m = \frac{2{,}70\,kT}{68{,}5\,\pi c^2} = 0{,}012\,55\,\frac{kT}{c^2}. \tag{7}$$

Dieser Wert von m in (1) eingeführt, ergibt

$$n = \left(\frac{2\pi \cdot 0{,}012\,55\,k^2 T^2}{h^2 c^2}\right)^{3/2} e^{-0{,}012\,55},$$

---

* Louis de Broglie, Phil. Mag. (6) **47**, 447, 1924. Als obere Grenze für die Ruhemasse der Lichtquanten nimmt de Broglie 10^{-44} g an [Ann. de phys. (10) **3**, 79, 1925].

** W. Anderson, ZS. f. Phys. **58**, 853, 1929; **59**, 2. Fußnote zu S. 701, 1930.

*** Vgl. z. B. A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, Cambridge 1926, S. 56.

oder

$$n = 0{,}021\,867 \left(\frac{kT}{hc}\right)^3. \tag{8}$$

In Wirklichkeit kann die Zahl der in 1 ccm befindlichen Lichtquanten gleich

$$n = 8\pi \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x - 1} = 8\pi \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \cdot 2{,}40411$$

gesetzt werden*. Diese Gleichung kann auch so geschrieben werden:

$$n = 60{,}42 \left(\frac{kT}{hc}\right)^3. \tag{9}$$

Diese Formel stimmt (bis auf den sehr stark abweichenden Koeffizienten) mit der Formel (8) überein; dagegen ist sie mit den Formeln (3) und (4) absolut unvereinbar. Ich glaube daher den Schluß ziehen zu dürfen, daß *von den drei oben erwähnten Hypothesen die letzte, d. h. die Hypothese der „effektiven" Ruhemasse, der Wirklichkeit am nächsten komme.* Warum bei (8) und (9) nicht auch die Koeffizienten übereinstimmen, ist schwer zu sagen. Vielleicht trägt die Unvollkommenheit unserer „dritten Hypothese" Schuld daran, vielleicht aber auch die Unvollkommenheit der Formel von O. Stern.

O. Stern sagt: „Schreibt man der Strahlung Nullpunktsenergie zu (Nernst), so müßte mc^2 um den Betrag der umgewandelten Nullpunktsenergie verkleinert werden . . ."**. Die Hohlraumstrahlung muß aber in der Tat eine „Nullpunktsenergie" besitzen; ich habe diese Frage bereits an einer anderen Stelle besprochen***.

---

* A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, Cambridge 1926, S. 55.

** O. Stern, l. c., 1. Fußnote zu S. 62.

*** W. Anderson, ZS. f. Phys. **59**, 713, 1930.

Einige Bemerkungen zu dem Artikel von V. Ambarzumian und D. Iwanenko über die Vermeidung der unendlichen Selbstrückwirkung des Elektrons.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 8. November 1930.)

V. Ambarzumian und D. Iwanenko haben die Theorie einer „gitterförmigen" Struktur des Raumes aufgestellt, wonach die gegenseitige Entfernung zweier elektrischer Elementarteilchen niemals kleiner werden kann als $a = 6{,}34\, e^2/m_0 c^2$. Vor einiger Zeit habe ich die Theorie eines komprimierbaren elektrischen Elementarteilchens aufgestellt, wonach (wenn solche Teilchen ein „Gas" bilden) die durchschnittliche Entfernung zweier benachbarter Teilchen niemals kleiner werden kann als a, wobei a der Bedingung

$$\frac{10{,}6\, e^2}{c^2 m_0} > a > \frac{4{,}42\, e^2}{c^2 m_0}$$

genügen muß. *Ich vermag keine Erklärung dafür zu finden, weshalb meine Theorie und diejenige von Ambarzumian und Iwanenko zu so ähnlichen Resultaten führen: gehen doch die beiden Theorien von total verschiedenen Standpunkten aus!* Zum Schluß weise ich auf einige interessante Eigenschaften eines aus elektrischen Elementarteilchen bestehenden Gases hin, wenn sich dabei der eingenommene Raum im Zustande der maximalen „Packung" befindet.

Nach V. Ambarzumian und D. Iwanenko hat es keinen Sinn, über die Struktur des Elektrons zu sprechen. Die Messung einer Strecke auf dem Elektron müßte mit Hilfe eines „γ-Strahlmikroskops" ausgeführt werden. Da der Radius des Elektrons sicher 10^{-12} cm nicht übersteigt, so müßten Strahlen benutzt werden mit einer Wellenlänge, die zumindest nicht größer ist als 10^{-13} cm. Die Masse $h\nu/c^2$ eines solchen Lichtquants ist aber sehr viel größer als die Ruhemasse des Elektrons; letzteres wird durch den Stoß eine Geschwindigkeit erhalten, die nur etwas kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit. Dadurch wird die Lage des Elektrons im Moment des Stoßes unbestimmbar. Der Fehler in der Bestimmung einer Länge auf dem Elektron ist von der Größenordnung dieser Länge selbst. „Es scheint daher nötig, den ganzen üblichen Begriff der räumlichen Ausdehnung für solche kleine Partikeln zu ändern"*. Aus letzterem Satze folgt, daß die Ursache der Unbestimmbarkeit des Elektrons in seiner extremen Kleinheit zu suchen sei. Mit einer solchen Ansicht bin ich jedoch nicht einverstanden: man kann sich (theoretisch) ein elektrisches Elementar-

* V. Ambarzumian u. D. Iwanenko, ZS. f. Phys. **64**, 563 f., 1930.

teilchen vorstellen, das größer als die Sonne wäre (dem Volumen nach) und dessen Struktur und Lage wir trotzdem nicht imstande wären zu bestimmen!

Stellt ein Elementarteilchen eine Kugel mit gleichmäßig verteilter Flächenladung dar, so gilt die bekannte Gleichung

$$m_0 = \frac{2\,e^2}{3\,r\,c^2}. \tag{1}$$

Wir können uns theoretisch Elementarteilchen von beliebigem Radius r vorstellen, wenn nur dabei ihre Ruhemasse m_0 der Gleichung (1) genügt. Es möge z. B. in unserem Gedankenexperiment $r = 10^{11}$ cm gesetzt werden; dann ist nach (1) die zugehörige Ruhemasse gleich $m_0 = 1{,}69 \cdot 10^{-51}$ g, also außerordentlich gering. Will man die Struktur eines solchen „Elementarteilchens" untersuchen, so kann dies nur durch Lichtquanten geschehen, deren Wellenlänge λ unbedingt kleiner als 10^{11} cm ist. Nun beträgt aber die Masse eines solchen Lichtquants

$$\frac{h\,\nu}{c^2} = \frac{h}{c\,\lambda} = \frac{6{,}547 \cdot 10^{-27}}{3 \cdot 10^{10} \cdot 10^{11}} = 2{,}18 \cdot 10^{-48}\ \text{g},$$

sie ist also etwa 1300mal größer als die Ruhemasse des „Elementarteilchens". Daher wird letzteres durch den Stoß des Lichtquants eine Geschwindigkeit erhalten, die sich nur wenig von der Lichtgeschwindigkeit unterscheidet. Somit wäre die Lage und die Struktur unseres „Elementarteilchens" unbestimmbar, obgleich es durch sein Volumen die Sonne übertrifft!

Zu einer wirklich befriedigenden Untersuchung der Struktur eines Elementarteilchens wäre es notwendig, daß die Wellenlänge der benutzten Lichtquanten nicht größer wäre als, sagen wir, 0,1 des Radius r. Die Masse eines solchen Lichtquants wäre

$$\frac{h\,\nu}{c^2} = \frac{h}{c\,\lambda} = \frac{h}{c \cdot 0{,}1\,r} = \frac{10\,h}{c\,r}\ \text{g}.$$

Andererseits muß diese Masse sehr viel kleiner sein als die Ruhemasse des Elementarteilchens: sonst erhält letzteres beim Stoß eine unzulässig große Geschwindigkeit, was zur Unbestimmbarkeit seiner Lage führen würde. Es muß also die Bedingung

$$\frac{10\,h}{c\,r} \leqslant m_0 \tag{2}$$

erfüllt sein. Aus (1) und (2) ergibt sich

$$\frac{c\,h}{e^2} \leqslant \frac{1}{15}. \tag{3}$$

Man kann sich theoretisch eine Welt vorstellen, wo die Bedingung (3) erfüllt wäre. In einer solchen Welt könnten wir die Struktur und die Lage eines elektrischen Elementarteilchens sehr gut bestimmen, und zwar ganz gleich, ob sein Radius groß oder klein wäre. In unserer Welt hingegen ist

$$\frac{c\,h}{e^2} = 860{,}8;$$

also ist die Bedingung (3) nicht erfüllt, weshalb die Struktur und die Lage der Elementarteilchen (gewissermaßen zufällig) unbestimmbar bleibt.

Alles Gesagte bezieht sich aber, strenggenommen, nur auf freie oder schwach gebundene Elektronen. Ist hingegen das vom Lichtquant getroffene Elektron an einen Atomkern stark gebunden, so wird auf letzteren ein Teil des Impulses übertragen, wodurch das Elektron eine geringere Geschwindigkeit erhält als dann, wenn es frei wäre. Es läßt sich theoretisch eine so starke Bindung an einen extrem schweren Atomkern denken, daß das getroffene Elektron nur eine sehr kleine Geschwindigkeit erhält, selbst wenn die Wellenlänge des Lichtquants nur 10^{-14} cm betragen sollte (besonders, wenn der Stoß in der Verbindungslinie Elektron—Atomkern erfolgt*). Dann wäre die Struktur des Elektrons auch in unserer Welt sehr gut bestimmbar.

Ambarzumian und Iwanenko nehmen eine „gitterförmige" Struktur des Raumes an, wobei sich die „Gitterkonstante" als gleich

$$a = \frac{6{,}34\,e^3}{m_0\,c^2} \tag{4}$$

erweist. Aus dieser Theorie folgern sie, daß es eine maximale Packung des Raumes durch Elektronen geben muß, da ja die gegenseitige Entfernung der Elektronen nicht kleiner werden kann als die „Gitterkonstante" a.

Es erweist sich nun, daß diese Theorie zu meiner Theorie des deformierbaren Elektrons eine merkwürdige Beziehung hat. Nach meiner Theorie beginnt ein Elektron komprimierbar zu werden, sobald der äußere Druck den Wert

$$p = \frac{c^8\,m_0^4}{4\,\pi\,\alpha^3\,e^6}\,\mathrm{Dyn}\cdot\mathrm{cm}^{-2} \tag{5}$$

erreicht**. Übertrifft der äußere Druck diesen kritischen Wert, so wird das Volumen des Elektrons sich so lange vermindern, und also die Ruhe-

* Natürlich muß die Bindung als eine so starke gedacht werden, daß die Energie des erwähnten Lichtquants weder zur Ionisation noch zur „Anregung" des Atoms ausreicht.

** W. Anderson, ZS. f. Phys. **56**, 855, 1929.

masse m_0 nach (1) so lange steigen, bis die Gleichung (5) wiederhergestellt ist. Natürlich wird in der neuen Gleichgewichtslage die Ruhemasse m_0 nicht den früheren Wert haben, sondern größer sein. Somit muß bei steigendem äußerem Druck die Gleichung (5) sich automatisch immer wiederherstellen. In dem Falle von Flächenladung des Elementarteilchens ist $\alpha = {}^2/_3$ zu setzen, und dann ergibt sich aus (5):

$$p = \frac{27\, c^8\, m_0^4}{32\, \pi\, e^6}\ \mathrm{Dyn} \cdot \mathrm{cm}^{-2}. \tag{6}$$

Jedes Gas, also auch das Elektronengas, muß nach E. Fermi, selbst beim absoluten Nullpunkt, einen bestimmten Druck und eine bestimmte kinetische Energie der Moleküle aufweisen*. Wenn wir durch n die Zahl der in 1 cm³ enthaltenen Elektronen bezeichnen, durch L die durchschnittliche kinetische „Nullpunktsenergie" eines jeden Elektrons und durch E die gesamte in 1 cm³ enthaltene kinetische „Nullpunktsenergie", so gilt nach E. C. Stoner die Beziehung:

$$E = n\,L = \frac{3}{40}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2\, n^{5/3}}{m_0}, \tag{7}$$

wenn sich die Gesamtmasse von der Ruhemasse m_0 wenig unterscheidet und wenn wir uns mit der ersten Annäherung begnügen wollen**. Im entgegengesetzten Grenzfall (wo die Ruhemasse neben der Gesamtmasse zu vernachlässigen ist) gilt die Beziehung:

$$E = nL = \frac{3}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} h\, c\, n^{4/3}. \tag{7a}$$

Wir wollen sowohl die eine, als auch die andere Grenzformel benutzen. Auf diese Weise lassen sich für jede uns interessierende Größe zwei Grenzwerte berechnen, zwischen denen sie eingeschlossen ist. Was den Nullpunktsdruck anbetrifft, so gilt bei kleinen „Molekulargeschwindigkeiten" die bekannte Beziehung

$$p = \frac{2}{3} E. \tag{8}$$

Bei der maximalen Packung des Raumes durch Elementarteilchen, mit der wir es hier zu tun haben werden, sind die „Nullpunktsgeschwindigkeiten"

---

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 911, 1926.
** E. C. Stoner, Phil. Mag. (7) **9**, 947, 1930.

nur wenig von der Grenzgeschwindigkeit c verschieden, und in diesem Falle muß (8) durch

$$p = \frac{1}{3} E \tag{9}$$

ersetzt werden, wie ich es unlängst gezeigt habe*. Aus (7) und (9) ergibt sich für den Nullpunktsdruck:

$$p = \frac{1}{40}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{5/3}}{m_0} \text{ Dyn} \cdot \text{cm}^{-2}. \tag{10}$$

Wir sehen, daß mit steigender Elektronenkonzentration n auch der Nullpunktsdruck p steigt. Schließlich kann es so weit kommen, daß das Volumen eines jeden Elektrons beginnen wird, diesem Drucke nachzugeben und sich zu verringern, was nach (1) zur Vergrößerung der Ruhemasse m_0 führen muß. (Somit haben wir, statt einer konstanten, eine mit dem Druck veränderliche „effektive" Ruhemasse.) Von diesem Moment an muß der Druck p auch der Gleichung (6) genügen**. Die Gleichsetzung der rechten Seiten von (6) und (10) ergibt:

$$\frac{27\, c^8 m_0^4}{32\, \pi e^6} = \frac{1}{40}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{5/3}}{m_0},$$

oder:

$$\frac{1}{n^{5/3}} = \frac{8\pi}{270}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{e^6 h^2}{c^8 m_0^5} = \frac{32\pi^3}{270}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{ch}{2\pi e^2}\right)^2 \frac{e^{10}}{m_0^5 c^{10}}. \tag{11}$$

Bezeichnet man durch a die durchschnittliche Entfernung zweier benachbarter Elementarteilchen, so kann man annähernd schreiben:

$$a = \frac{1}{n^{1/3}}. \tag{12}$$

Andererseits ist nach A. S. Eddington

$$\frac{ch}{2\pi e^2} = 137. \tag{13}$$

---

* W. Anderson, ZS. f. Phys. **58**, 443, 1929; **62**, 719, 1930. Bekanntlich gilt (9) auch für Hohlraumstrahlung. Dies bewog mich in einem früheren Artikel (ZS. f. Phys. **54**, 435 f., 1929), das „Gasstadium" und das „Lichtstadium" der vollen Gasentartung zu unterscheiden.

** Strenggenommen stellt (10) nur den Druck auf die starre Gefäßwand dar. Ob auch die Oberfläche des Elementarteilchens genau denselben Druck erfährt, wie wir dies stillschweigend annehmen, mag dahingestellt bleiben. Eine solche einfache Annahme ist jedoch für unsere weiteren Rechnungen sehr bequem.

also eine reine Zahl*. Aus (11), (12) und (13) ergibt sich:

$$\frac{1}{n^{5/3}} = a^5 = \frac{32\,\pi^3}{270}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\frac{137^2\,e^{10}}{m_0^5\,c^{10}},$$

oder:

$$a = \frac{9{,}23\,e^2}{m_0\,c^2}. \tag{14}$$

Somit sehen wir, daß die durchschnittliche gegenseitige Entfernung benachbarter Elementarteilchen (bei großem n) immer der Gleichung (14) genügen muß. Diese Gleichung ist aber der von Ambarzumian und Iwanenko aufgestellten Gleichung (4) sehr ähnlich: nur die Koeffizienten unterscheiden sich, aber auch diese nicht besonders stark.

Geht man bei diesen Rechnungen von (7a) statt von (7) aus, so erhält man statt (11):

$$\frac{1}{n^{4/3}} = \frac{4\,\pi}{27}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\frac{c\,h\,e^6}{c^8\,m_0^4} = \frac{1096\,\pi^3}{27}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\frac{e^8}{c^8\,m_0^4}, \tag{11a}$$

und statt (14):

$$a = \frac{4{,}42\,e^2}{c^2\,m_0}. \tag{14a}$$

Oben habe ich erklärt, warum (9) statt (8) zu benutzen ist. Sollten wir trotzdem (8) benutzen, so würden wir statt (14) und (14a)

$$a = \frac{10{,}6\,e^2}{c^2\,m_0} \quad \text{und} \quad a = \frac{5{,}30\,e^2}{c^2\,m_0}$$

erhalten. Das Resultat würde sich also von dem früheren nicht besonders stark unterscheiden. Wir können wohl mit Sicherheit behaupten, daß der *wirkliche* Wert von a der Bedingung

$$\frac{10{,}6\,e^2}{c^2\,m_0} > a > \frac{4{,}42\,e^2}{c^2\,m_0} \tag{14b}$$

genügen muß.

Ich kann keine Erklärung dafür finden, warum meine Theorie und diejenige von Ambarzumian und Iwanenko zu so ähnlichen Resultaten führen: gehen doch die beiden Theorien von total verschiedenen Standpunkten aus!

---

* A. S. Eddington, Nature **124**, 840, 1929.

Ich möchte hier noch auf einige interessante Eigenschaften eines „Elementarteilchengases" im Zustande der maximalen Raumpackung hinweisen.

Ist L die kinetische Nullpunktsenergie eines Elementarteilchens, so beträgt seine Gesamtmasse

$$M = m_0 + \frac{L}{c^2}. \tag{15}$$

Aus (15) und (7) ergibt sich:

$$M = m_0 + \frac{3}{40}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{m_0 c^2}. \tag{16}$$

Nun ist nach (12) und (14):

$$n^{2/3} = \frac{1}{a^2} = \frac{m_0^2 c^4}{9{,}23^2 e^4},$$

was in (16) eingeführt ergibt:

$$M = m_0 + \frac{3}{40 \cdot 9{,}23^2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2 m_0^2 c^4}{m_0 c^2 e^4},$$

und im Hinblick auf (13):

$$M = \left[1 + \frac{3 \cdot 4\pi^2 137^2}{40 \cdot 9{,}23^2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\right] m_0,$$

oder:

$$M = 634\, m_0. \tag{17}$$

Somit ist die Gesamtmasse immer 634mal größer als die Ruhemasse. Andererseits ist bekanntlich

$$M = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{18}$$

Aus (17) und (18) erhält man:

$$\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{1}{634},$$

und weiter:

$$v = (1 - 1{,}24 \cdot 10^{-6})\, c. \tag{19}$$

Dies bedeutet, daß die durchschnittliche Nullpunktsgeschwindigkeit der Elementarteilchen immer um

$$1{,}24 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10^{10} = 3{,}72 \cdot 10^4\ \mathrm{cm \cdot sec^{-1}} = 0{,}372\ \mathrm{km \cdot sec^{-1}}$$

kleiner ist als die Grenzgeschwindigkeit c.

Wenn man bei dieser Rechnung (7a) statt (7) benutzt und (14a) statt (14), so erhält man statt (17):

$$M = 72\, m_0, \tag{17a}$$

und statt (19):

$$v = (1 - 9{,}65 \cdot 10^{-5})\, c. \tag{19a}$$

Dies bedeutet, daß die durchschnittliche Nullpunktsgeschwindigkeit der Elementarteilchen immer um 28,9 km $\sec^{-1}$ kleiner ist als die Grenzgeschwindigkeit c.

Aus (1) und (17) ergibt sich:

$$2r = \frac{4e^2}{3 m_0 c^2} = \frac{4 \cdot 634\, e^2}{3 M c^2},$$

oder:

$$2r = \frac{845\, e^2}{M c^2}. \tag{20}$$

Aus (1) und (17a) erhält man auf dieselbe Weise:

$$2r = \frac{96\, e^2}{M c^2}. \tag{20a}$$

Wenn wir andererseits durch M_1 die Gesamtmasse eines Lichtquants $h\nu$ bezeichnen, so haben wir die bekannte Gleichung

$$M_1 c^2 = h\nu. \tag{21}$$

Dann ist aber:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{hc}{M_1 c^2},$$

und im Hinblick auf (13):

$$\lambda = \frac{137 \cdot 2\pi e^2}{M_1 c^2},$$

oder:

$$\lambda = \frac{861\, e^2}{M_1 c^2}. \tag{22}$$

Der Vergleich von (20) und (20a) mit (22) legt den Gedanken nahe, daß Lichtquanten und elektrische Elementarteilchen eine mehr oder weniger ähnliche Struktur haben müssen, wobei dem Durchmesser $2r$ die Wellenlänge λ entsprechen würde. Darin kann man eine indirekte Bestätigung einer Theorie der Lichtquanten erblicken, die ich unlängst aufgestellt habe*. Was die

* W. Anderson, ZS. f. Phys. **58**, 841, 1929; **59**, 700, 1930; **61**, 566, 1930.

Unbestimmbarkeit der Struktur und Lage im Sinne von Ambarzumian und Iwanenko anbetrifft, so gilt sie offenbar ebenso für die Lichtquanten, wie für die elektrischen Elementarteilchen.

Bei allen obigen Untersuchungen habe ich die stillschweigende Annahme gemacht, daß wir es mit einem Gemisch von gleich großen positiven und negativen Elementarteilchen zu tun haben; ich tat es, um zu vermeiden, daß sich beim „Gas" eine makroskopische Ladung ergebe. Sollten dagegen alle Elementarteilchen positiv, oder aber alle negativ sein, so muß man beim „Gas" die resultierende potentielle elektrostatische Energie mit in Betracht ziehen. Letztere kann unter Umständen so groß werden, daß ihre Dichte (in $g \cdot cm^{-3}$ umgerechnet) diejenige des Elementarteilchens selbst übertrifft.

Zum Schluß möchte ich noch auf zwei Fehler in den Zitaten bei Ambarzumian und Iwanenko hinweisen. Die in der 1. Fußnote zu S. 563 zitierte Bandnummer müßte nicht **45**, sondern **46** lauten; die in der 2. Fußnote nicht **61**, sondern **56**.

Berichtigung

zu meiner Arbeit: „Die Anzahl der Dispersionselektronen im Natrium- und Lithiumdampf"*.

Von **B. Trumpy** in Nidaros (Trondhjem).

In Tabelle 4, S. 59 dieser Arbeit ist leider ein Druckfehler unterlaufen. Das Verhältnis $\frac{f_n}{f_{n+1}}$ des Lithiums für $n = 1$ hat in dieser Tabelle den falschen Wert 14 bekommen. *Der richtige Wert ist um 140* (genauer 136, mit $f_1 = 0{,}75$).

---

* ZS. f. Phys. **61**, 54–60, 1930.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Die Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlung von Radium D und Radium E und die Zahl der emittierten Quanten.

Von **Susanne Bramson** in Berlin-Dahlem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1930.)

Es wird durch absolute Strommessungen die von den γ-Strahlen des RaD bzw. RaE nach Durchgang durch verschiedene Filterdicken in einem Ionisationsgefäß erzeugte Ionisation bestimmt, wodurch sich die Absorptionskoeffizienten der einzelnen Strahlungskomponenten ergeben. Unter Benutzung dieser Werte wird dann die Zahl der pro Zerfallsprozeß aus dem Atom austretenden Quanten gewonnen.

Einleitung und Problemstellung. Die Frage, ob die Atomkerne einer und derselben Atomart in identischen Energiezuständen sind, ist in den letzten Jahren von großer Bedeutung geworden. Für die radioaktiven Elemente läßt sich diese Frage in der einer experimentellen Prüfung zugänglichen Form ausdrücken: Ist die Umwandlung einer bestimmten Atomart in eine andere stets von derselben Energieänderung begleitet oder nicht? Für radioaktive Substanzen, die reine α-Strahler sind (ohne begleitende γ-Strahlung), wurde bisher aus der homogenen Geschwindigkeit der emittierten α-Strahlen geschlossen, daß α-Umwandlungen derselben Atomart stets mit identischen Energieabgaben verknüpft sind. Allerdings hat S. Rosenblum* kürzlich eine „Feinstruktur" der α-Strahlen beim Thorium C nachgewiesen. Da aber diese Feinstruktur bei den anderen α-Strahlern nicht gefunden wurde und die durch sie bedingten Energieschwankungen sehr gering sind, so sollen sie hier nicht näher betrachtet werden.

Weniger klar sind die Energieverhältnisse bei jenen α-Umwandlungen, bei denen nach dem Zerfall noch eine γ-Strahlung emittiert wird, die in manchen Fällen ein linienreiches Spektrum umfaßt. Ist hierbei der gesamte Energieverlust, der durch die γ-Ausstrahlung bedingt ist, für jedes zerfallende Atom der gleiche? Man wäre von vornherein geneigt, dies ohne experimentelle Prüfung zu bejahen, wenn nicht die Untersuchungen an radio-

* S. Rosenblum, C. R. **188**. 1401, 1549, 1929.

aktiven Substanzen, deren Zerfall durch Abspaltung von β-Teilchen erfolgt, es möglich erscheinen ließen, daß tatsächlich für einen eindeutig definierten Zerfallsprozeß Anfangs- und Endzustand energetisch nicht mehr eindeutig definiert sind. Denn die Untersuchungen über die Energieverteilung der von einer bestimmten Atomart ausgesandten primären β-Strahlung haben ergeben, daß im Gegensatz zu den α-Strahlen die primären β-Strahlen über einen großen Energiebereich kontinuierlich verteilt sind, der z. B. beim Radium E von 1000000 Volt bis etwa 200000 Volt reicht mit einem Intensitätsmaximum bei etwa 340000 Volt. Die aus Wärmemessungen für Radium E erhaltenen Resultate lassen nun kaum eine andere Deutung* zu, als daß die Kern-β-Strahlen schon aus dem Atomkern mit inhomogenen Energien ausgesandt werden. Allerdings führt dann jede Theorie, gleichgültig, ob sie auf klassischer oder auf quantenmechanischer Grundlage aufgebaut ist, solange nur dem Energiesatz nicht bloß statistische Gültigkeit zugeschrieben wird, notwendig zu der Folgerung, daß den kontinuierlich variablen β-Strahlenenergien ein kontinuierliches γ-Strahlenspektrum zugeordnet sein muß, in der Weise, daß für jeden einzelnen Atomkern der gesamte Energieverlust doch wieder der gleiche wird. Es müßte also beim Radium E eine kontinuierliche γ-Strahlung vorhanden sein, deren maximale Intensität bei solchen Wellenlängen zu erwarten wäre, daß die zugehörige Energie der Strahlung gerade der Differenz zwischen der größten β-Strahlenenergie und der wahrscheinlichsten β-Strahlenenergie, also etwa 650000 Volt, entspräche.

Die Frage, ob und in welcher Intensität eine solche kontinuierliche γ-Strahlung beim Radium E nachweisbar ist, bildete den einen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Punkte. Die zweite Frage, die geprüft wurde, betrifft die Intensität und Absorbierbarkeit der γ-Strahlen von Radium D. Diese Untersuchung war schon für die exakte Beantwortung der erstgenannten Frage notwendig, besitzt aber auch an sich Interesse, und zwar aus folgendem Grunde.

Es ist schon weiter oben erwähnt worden, daß bei denjenigen Substanzen, die ein Linienspektrum von γ-Strahlen emittieren, zu prüfen ist, ob jedes zerfallende Atom identische Energiebeträge in Form von γ-Strahlung abgibt, wobei diese Abgabe natürlich in verschiedenen Teilbeträgen, wie in den Röntgen- und optischen Serien, erfolgen kann. Es ist aber bisher in keinem Falle gelungen, ein eindeutiges und irgendwie vollständiges Serien-

* C. D. Ellis u. W. A. Wooster, Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 849, 1925; Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 109, 1927; L. Meitner, Phys. ZS. **30**, 515, 1929; L. Meitner u. W. Orthmann, ZS. f. Phys. **60**, 143, 1930.

schema für γ-Strahlen aufzustellen, wenn auch Anzeichen für gewisse additive Beziehungen zwischen den emittierten γ-Linien vorhanden zu sein scheinen. Außerdem haben C. D. Ellis und W. A. Wooster* aus der Messung der Wärmewirkung der γ-Strahlen von Radium B und Radium C, sowie aus Intensitätsmessungen der einzelnen γ-Linien dieser beiden Substanzen, die aus ihren sekundären β-Strahlspektren abgeleitet wurden, geschlossen, daß beim Zerfall von Radium B und Radium C die einzelnen zerfallenden Atome nicht die gleiche Energie in Form von γ-Strahlung abgeben. Natürlich führt das zu der Konsequenz, daß bei den Folgeprodukten dieser Zerfallsprozesse, also sowohl beim Radium C als auch beim Radium C', die einzelnen Atomkerne derselben Substanz nicht in energetisch gleichwertigen Zuständen sein würden. Es ergibt sich hier also eine ähnliche Schwierigkeit, wie sie die inhomogene Energieverteilung der primären β-Strahlen bedingt.

Nun gibt es gewisse radioaktive Elemente und zu diesen gehört auch das Radium D, die nur eine einzige γ-Linie** emittieren, und es ist von Interesse, zu untersuchen, ob diese Linie von allen zerfallenden Atomen oder nur von einem Bruchteil ausgesandt wird. Bei einer derartigen Untersuchung muß natürlich berücksichtigt werden, daß ein Teil der vom Kern emittierten γ-Strahlen in der Elektronenhülle des eigenen Atoms absorbiert wird.

Der durch die zwei angeführten Fragestellungen gegebene Untersuchungsgang war der folgende:

1. Es wurde zunächst die Absorption der γ-Strahlen von reinem Radium D in Aluminium und Kupfer gemessen, um zu sehen, ob die Absorptionskurven der aus dem „natürlichen" β-Strahlenspektrum des Radium D abgeleiteten einheitlichen Wellenlänge von $\lambda = 2{,}63 \cdot 10^{-9}$ cm entsprechen. Die Messungen, denen die Ionisationsmethode zugrunde lag, wurden mit geeichten Radium D-Präparaten so ausgeführt, daß die Zahl der pro zerfallendem Radium D-Atom außerhalb des Atoms wirksamen γ-Quanten bestimmt werden konnte. Unter Berücksichtigung des Anteils der γ-Strahlen, die im eigenen Atom in Photoelektronen (β-Strahlen) verwandelt werden, gelangt man dann zu der von jedem zerfallenden Atomkern emittierten Anzahl von γ-Quanten.

---

* C. D. Ellis u. W. A. Wooster, Phil. Mag. (6) **1**, 521, 1925 und Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 717, 1927.

** L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 44, 1922; L. F. Curtius, Phys. Rev. **27**, 257, 1926.

2. Die von reinen in ihrer Stärke geeichten Radium E-Präparaten ausgesandte γ-Strahlung wurde auf ihre Absorbierbarkeit in Aluminium und Kupfer untersucht. Zur Kontrolle wurde unter genau denselben Bedingungen ein Radium D-Präparat im Gleichgewicht mit Radium E gemessen. Ähnlich wie bei Radium D konnte dann auch für die γ-Strahlen von Radium E die Zahl der pro zerfallendem Atom emittierten Quanten ermittelt werden.

Versuchsanordnung. Da schon aus den bisher vorliegenden Messungen zu schließen war, daß die γ-Strahlung des Radium D und Radium E sehr schwach ist, so richtete sich bei dem Bau der Apparatur die Aufmerksamkeit vor allem darauf, die Strahlung möglichst stark auszunutzen und eine möglichst große Meßgenauigkeit zu erzielen. Es wurde daher die Anordnung so ausgestaltet, daß ein Strahlenbündel von großem Öffnungs-

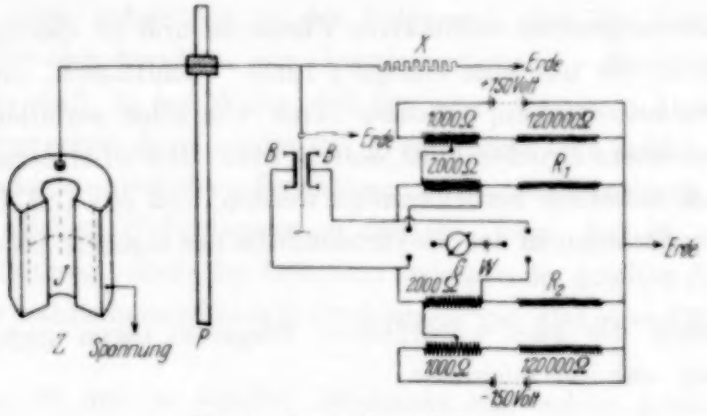


Fig. 1. Versuchsanordnung.
Z = Zylindrische Ionisationskammer. J = Innenelektrode. B = Elektrometerbacken. G = Nullinstrument. W = Weston-Normalelement. X = Xylol-Alkoholwiderstand. R_1 u. R_2 = Präzisionsstöpselrheostat von 10^5 Ω. P = 2 cm dicke Bleiplatte.

winkel zur Einwirkung gelangen konnte. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus der Ionisationskammer und dem Elektrometer samt Hilfsapparatur.

Nach mehreren Vorversuchen wurde eine Ionisationskammer in Form eines aufgeschnittenen Zylinderringes verwendet, wie aus der Figur zu ersehen ist. Vorder- und Rückwand der Kammer waren aus zwei konzentrischen Zylindermantelflächen gebildet, Decke und Boden aus entsprechenden Kreisringflächen. Der Radius des inneren Zylinders betrug 4 cm, der des äußeren 11 cm, die Tiefe des Ionisierungsraumes 6,6 cm, die Höhe 17,6 cm. Als Material wurde Aluminium genommen, um die sekundär in dem Wandmaterial ausgelöste charakteristische Strahlung auf ein Minimum herabzudrücken. Die allseitige Wandstärke von 2 mm sicherte

eine vollständige Absorption der primären β-Strahlen von Radium D und praktisch auch von Radium E, sowie der charakteristischen L-Strahlung dieser beiden Elemente. Die Form der Innenelektrode der Kammer wurde so gewählt, daß der Sättigungsstrom leicht zu erreichen war. Die Elektrode bestand aus drei etwa 13 cm langen Messingstäben von 2 mm Durchmesser, die durch einen kreisförmig gebogenen Kupferdraht fest miteinander verbunden waren. Die Stäbe waren in Bernsteinklötzchen eingekittet, die ihrerseits an der Decke der Ionisationskammer längs der mittleren Kreislinie symmetrisch zwischen den beiden Zylinderwandungen befestigt waren. Der mittlere Stab lag in der Symmetrieachse der Kammer, die beiden anderen waren nach beiden Seiten um je ein Viertel der Kreislinie verschoben angebracht. Ihr Abstand vom Boden bzw. von der Decke der Kammer betrug 2,5 cm. Der mittlere Stab war durch einen Rutherford-Schutzring durch die Decke der Ionisationskammer hindurchgeführt und wurde mit dem Elektrometer verbunden. Alle Zuleitungen waren durch Bernstein isoliert in geerdeten Schutzrohren von 2 cm Durchmesser geführt. Die mittels Bernsteinfüßchen isoliert aufgestellte Ionisationskammer wurde auf — 450 Volt aufgeladen. Bei dieser Spannung herrschte in allen Fällen vollständige Sättigung, wie durch sorgfältige Versuche festgestellt worden war.

Das Elektrometer E war ein Einfadenelektrometer von Elster und Geitel. Dieses besteht bekanntlich aus einem sehr dünnen, leitenden Faden, der sich in dem Felde zweier Messingprismen B, den sogenannten Backen, befindet. Die Empfindlichkeit kann entweder durch Nähern dieser Backen oder durch Erhöhen der an die Backen gelegten Spannung vergrößert werden. Die größte Empfindlichkeit des Elektrometers beträgt etwa 1 Skalenteil für 0,003 Volt. Gearbeitet wurde mit einer Empfindlichkeit, bei welcher 0,02 Volt einen Ausschlag von 1 Skalenteil ergab. Hierzu wurde an die Backen eine Spannung von + 150 bzw. — 150 Volt gelegt und die Backen einander entsprechend genähert. Dabei zeigte es sich, daß die Einstellung des geerdeten Fadens sehr abhängig von kleinen Schwankungen der Backenspannung war. Eine einseitige Änderung der Backenspannung um 1 Volt rief eine Nullpunktsverschiebung von etwa 20 Teilstrichen hervor. Da die größte Aufladung eines reinen Radium E-Präparates nicht mehr als 14 Teilstriche betrug und eine Genauigkeit von 1% erstrebt wurde, war eine Konstanz des Nullpunkts auf 0,1 Teilstriche erforderlich, d. h. die Backenspannung mußte bis auf 0,005 Volt, also 1 in 100000 konstant gehalten werden. Um dies zu erreichen, wurde dauernd während der Messungen ein mittels Stöpselrheostaten k genau abgegriffener

Bruchteil der Spannung durch ein Weston-Normalelement nach der Nullmethode kontrolliert. Als Nullinstrument diente hierbei ein Dosengalvanometer G, bei dem 1 Teilstrich 10^{-6} Amp. entsprach.

Das Einfadenelektrometer war zum Schutz gegen Wärmestörungen in einem Kasten aus Holz mit Filzeinlagen eingebaut und mit verschiedenen Trockenvorrichtungen versehen. Außerdem war zwischen Elektrometer und Ionisationskammer eine 2 cm dicke Bleiplatte, beiderseits mit 2 mm Aluminium belegt, aufgestellt, um das Elektrometer gegen direkte Strahlung vom Präparat her zu schützen.

Das Elektrometer wurde als Strommeßinstrument nach der Bronsonschen Methode der konstanten Ablenkung verwendet, d. h. es wurde einerseits mit der Elektrode der Ionisationskammer verbunden, andererseits über einen bekannten hohen Ohmschen Widerstand B geerdet, so daß der Strom nach Einstellung des konstanten Elektrometerausschlages proportional der Spannungsdifferenz ist, die der Elektrometerausschlag anzeigt. Die Konstanz ist erreicht, wenn pro Zeiteinheit die durch Ionisation erzeugte Elektrizitätsmenge gleich der durch den Widerstand abfließenden ist. Im allgemeinen wurde mit einer Einstellungsdauer von 3 Minuten gearbeitet.

Als Widerstand wurde zunächst ein Bronson-Widerstand verwendet. Wegen seiner unvermeidlich großen Kapazität erwies er sich als ungeeignet. Es wurde deshalb ein Xylol-Alkoholwiderstand nach den Angaben von N. Campbell* hergestellt. Das U-förmig gebogene Rohr von 1 mm innerem Durchmesser besaß zwischen den beiden Elektroden eine Länge von 8 cm. Mit dieser Anordnung erhielt man einen Widerstand von der gewünschten Größenordnung. Er wurde nach der Siemensschen Methode zu $1{,}2 \cdot 10^{12}$ Ohm bestimmt. Ein großer Vorzug dieser Art von Widerständen besteht darin, in weiten Spannungsbereichen dem Ohmschen Gesetz zu gehorchen. Dies wurde noch dadurch besonders bestätigt, daß eine Meßreihe, welche den zeitlichen Abfall eines Radium E-Präparates verfolgte, die richtige Halbwertszeit, nämlich 5 Tage, ergab. Der Widerstand war durch eine Hülle aus Eisenblech statisch geschützt. Die Bildung einer Wasserhaut wurde durch Aufstellen von Trockengefäßen verhindert.

Die Absorptionsfolien waren der Form der Ionisationskammer angepaßt. Sie waren 18 cm hoch und derart zylindrisch gebogen, daß sie konzentrische Zweidrittel-Kreiszylinder von solchen Radien bildeten, daß sie ineinandergestellt werden konnten. Es wurden zwei Sätze angefertigt, einer aus Aluminium und einer aus Kupfer. Die dünnste Aluminiumfolie

* N. Campbell, Phil. Mag. **23**, 668, 1912.

war 0,05 mm stark, die dünnste Kupferfolie 0,01 mm. Die Foliendicke wurde mit einem Mikrometer vor dem Biegen der Folien bestimmt.

Um eine sichere Trennung der Strahlung des Radium D von der des Radium E durchführen zu können, war es erforderlich, die Präparate möglichst rein herzustellen. Hierbei wurde nach der Methode von O. Erbacher und K. Philipp* verfahren. Das gereinigte Radium D-Präparat wurde in einen Präparatgläschen eingedampft und bildete einen dünnen Bodenbelag. Zu den Absorptionsmessungen des Radium E wurden zwei Präparate benutzt, von denen das eine auf einem vernickelten Platinblech abgeschieden war, während das andere nach der Abscheidung vom Blech gelöst und wie das Radium D-Präparat direkt im Gläschen eingedampft wurde, um einen besseren Vergleich mit dem Radium D-Präparat zu gewinnen. Das erste Radium E-Präparat entsprach 4,59, das zweite 6,68 mg Radiumäquivalent.

Die Stärke der Radium E-Präparate wurde nach der Methode von E. Walling** festgestellt.

Die Stärke des Radium D-Präparats wurde in folgender Weise ermittelt. Es wurde gewartet, bis sich das Radium D mit dem Radium E im Gleichgewicht befand, dann mit diesem Präparat eine Absorptionsmessung gemacht, der die Aufladung für die Radium E-Kern-γ-Strahlung entnommen wurde. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Wert der Aufladung durch das unter identischen Bedingungen gemessene geeichte Radium E-Präparat gab die Stärke des Radium D-Präparates. Sie betrug 12,5 mg Radiumäquivalent.

Das Gläschen mit dem eingedampften Radium D bzw. Radium E war so aufgestellt, daß sich die Grundfläche in vertikaler Lage befand (s. Fig. 1). Der Mittelpunkt der Grundfläche lag im Mittelpunkt der Achse des die Ionisationskammer bildenden aufgeschnittenen Zylinderringes, also in 4 cm Entfernung von dessen innerer Wandung. In dieser Stellung wurde räumlich die Hälfte der emittierten Strahlung ausgenutzt, wie eine Rechnung aus den geometrischen Verhältnissen ergab. Das Gläschen wurde mit etwas Klebwachs auf einer 0,1 mm starken horizontalen Aluminiumfolie befestigt, die mittels einer Klammer von einem Stativ gehalten wurde. Die Stellung des Gläschens, der Aluminiumfolie, der Klammer waren durch Marken gekennzeichnet, die eine gute Reproduzierbarkeit gewährleisteten.

---

* O. Erbacher u. K. Philipp, ZS. f. Phys. **51**, 309, 1928.

** E. Walling, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 74, 1930.

Ergebnisse der Absorptionsmessungen. Vor jeder Absorptionsmessung wurde eine Eichung des Elektrometers vorgenommen, die während der Messung häufig überprüft wurde. Jeder Punkt einer Absorptionskurve wurde mehrmals gemessen und über die Messungen (durchschnittlich vier) gemittelt. Die so erhaltene Meßgenauigkeit betrug $\pm$ 0,005 Volt.

Um den Einfluß etwaiger äußerer Störungen infolge Temperatur- oder Druckschwankungen auszuschalten, wurde vor und nach Aufnahme jeder Absorptionskurve ein Radiumstandard in genau festgelegter Stellung gemessen und alle Absorptionsmessungen entsprechend korrigiert.

Bei der Aufnahme der Absorptionskurven für die γ-Strahlen von Radium D war zu berücksichtigen, daß das Radium D mit einer Halbwertszeit von 5,0 Tagen Radium E nachbildet. Daher wird auch ein ursprünglich ganz reines Radium D im Laufe der Messung einen gewissen Betrag an Radium E enthalten, auf den korrigiert werden muß. Es wurden deshalb bei jeder Aufnahme einer Absorptionskurve zu verschiedenen Zeiten Messungen der Aktivität ohne Absorptionsfolien eingeschaltet. Auf diese Weise erhielt man eine Anstiegskurve des Radium E, aus der sich der jeweilige Radium E-Gehalt ablesen ließ.

Das verwendete Radium D-Präparat war ursprünglich praktisch frei von Radium E (4 bis 5%). Um eine möglichst einwandfreie Absorptionskurve zu erhalten, wurden die Punkte in der Reihenfolge aufgenommen, daß mit den größten Absorptionsdicken begonnen und zu immer kleineren übergegangen wurde, weil sich bei letzteren der Einfluß der Radium E-Nachbildung naturgemäß weniger stark geltend macht.

Bei der Bewertung der im nachfolgenden erhaltenen Absorptionskoeffizienten ist zu berücksichtigen, daß einerseits ein Teil der Strahlen das Absorptionsmaterial schräg durchläuft, andererseits ein gewisser Bruchteil der gestreuten Strahlung ins Elektroskop gelangt und mitgemessen wird.

Der erste Umstand täuscht einen größeren Absorptionskoeffizienten vor, der zweite setzt den gemessenen gegenüber dem wahren Absorptionskoeffizienten herab. Eine Überschlagsrechnung unter Zugrundelegung der geometrischen Meßbedingungen ergab, daß diese beiden Faktoren, die ja im entgegengesetzten Sinne wirken, an sich geringe Abweichungen bedingen und sich praktisch kompensieren, wenn der wahre Absorptionskoeffizient τ und der Streukoeffizient σ nicht sehr verschieden voneinander sind. Letzteres ist der Fall für die Absorption der γ-Strahlung von Radium D in Aluminium und für die Absorption der K-Strahlung des Folgeproduktes von Radium E in Kupfer. Die später angeführten Meß-

resultate bestätigen diese Schlüsse auch durchaus, da die erhaltenen Absorptionskoeffizienten sowohl für die Wellenlänge der Radium D-γ-Strahlen als auch für die der erwähnten K-Strahlung mit den nach den Arbeiten von J. S. M. Allen* und M. Siegbahn** zu erwartenden sehr gut übereinstimmen. Für die Absorptionsmessungen der Radium D-γ-Strahlung in Kupfer verursachen die genannten Faktoren möglicherweise einen maximalen Fehler von 10%. Von der gleichen Größenordnung könnte der Fehler für die später noch zu besprechende harte γ-Strahlung des Radium E sein.

Fig. 2 gibt die Resultate der Messung für Radium D mit Aluminium als Absorptionsmaterial wieder. Als Abszissen sind die Dicken der Alumi-

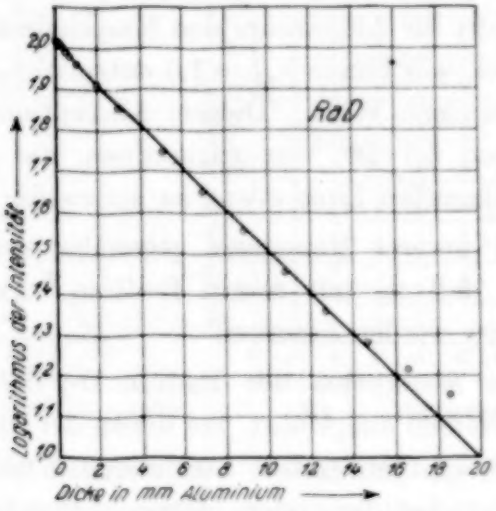


Fig. 2. Absorption von Ra D in Aluminium.

niumfolien in Millimetern eingetragen, als Ordinaten die um die Größe 2 vermehrten Logarithmen der Intensität in Volt, d. h. die gemessene Voltzahl wurde mit 100 multipliziert. Die Meßpunkte sind auf die Nachbildung von Radium E, bezogen auf die verschiedenen Filterdicken, korrigiert. Die Menge Radium E betrug durchschnittlich 6% der Gleichgewichtsmenge.

Die Kurve zeigt, abgesehen von den zwei letzten Punkten, bei denen wohl die Korrektur auf Radium E nicht mehr genau genug war, einen geradlinigen Verlauf, welcher auf das Vorhandensein einer monochromatischen Strahlung deutet. Aus ihrer Neigung ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten in Aluminium der Wert $\mu = 1{,}17\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Halbwertsdicke $d = 0{,}59$ cm Al). Zu diesem Absorptionskoeffizienten gehört nach den

* J. S. M. Allen, Phys. Rev. **27**, 266, 1926.
** M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen.

Untersuchungen von J. S. M. Allen* und M. Siegbahn** eine Wellenlänge von $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ cm. Dieser Befund steht in sehr guter Übereinstimmung mit der aus den sekundären β-Strahlspektren bekannten Kern-γ-Strahlung des Radium D von $\lambda = 2{,}63 \cdot 10^{-9}$ cm. Anzeichen für eine von Kikuchi*** aus Wilsonaufnahmen gefolgerte weichere γ-Strahlung von $\lambda = 4 \cdot 10^{-9}$ cm läßt die Kurve nicht erkennen. Diese Strahlung würde allerdings im Präparatgläschen und in der Wandung der Ionisationskammer doppelt so stark absorbiert werden wie die Strahlung von $2{,}63 \cdot 10^{-9}$ cm Wellenlänge. Ein Überschlag zeigt aber, daß sie sicher hätte festgestellt werden müssen, wenn die Anzahl γ-Quanten mehr als 30% der Anzahl γ-Quanten der Radium D-Kernstrahlung betragen würde.

I. Curie und G. Fournier**** haben aus Messungen an Radium D + E im Gleichgewicht für Aluminium den Massenabsorptionskoeffizienten $\mu/\varrho = 0{,}37$ abgeleitet, was einem $\mu_{Al} = 1{,}0$ entspricht, also etwas kleiner ist als der hier gefundene Wert. Diesem Absorptionskoeffizienten wäre eine Wellenlänge von $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ cm zuzuordnen, die gegenüber der aus dem β-Spektrum bekannten Linie etwas zu kurzwellig wäre.

Der Fortschritt unserer Messungen gegenüber den älteren ist wohl darin zu erblicken, daß sie mit reinen Radium D-Präparaten, frei von Radium E, ausgeführt werden konnten.

Fig. 3 zeigt die Absorption der Radium D-γ-Strahlung in Kupfer. Es wurden drei Meßreihen ausgeführt, bei denen der Gehalt an Radium E entsprechend der mit wachsender Zeit zunehmenden nachgebildeten Menge verschieden groß war; bei der ersten betrug er durchschnittlich 3% der Gleichgewichtsmenge, bei der zweiten rund 10% und bei der dritten 18%. Nach Korrektion auf den Prozentsatz Radium E wurden die Werte der drei Meßreihen gemittelt, wobei betont sei, daß schon die einzelnen Meßreihen untereinander gut übereinstimmten. Das Resultat dieser Mittelung gibt die Kurve der Fig. 3 wieder, welche ebenso wie in Fig. 2 aufgetragen ist. Auch diese Kurve zeigt einen völlig geradlinigen Verlauf. Ihre Neigung ergibt den Absorptionskoeffizienten $\mu = 30{,}1\ \text{cm}^{-1}$ in Kupfer (Halbwertsdicke $d = 0{,}023$ cm Cu), dem nach Allen und Siegbahn† eine γ-Strahlung der Wellenlänge $2{,}67 \cdot 10^{-9}$ cm entspricht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Resultat, welches aus den Absorptionsmessungen

* l. c.
** l. c.
*** S. Kikuchi, Jap. Journ. of Phys. **4**, 143, 1927.
**** I. Curie u. G. Fournier, C. R. **176**, 1301, 1923.
† l. c.

in Aluminium gefunden wurde. Aus dem erhaltenen Absorptionskoeffizienten folgt, daß die Radium D-Kernstrahlung in 2 mm Kupfer praktisch vollständig absorbiert wird.

In Fig. 4 sind die Ergebnisse der Absorptionsmessungen mit Radium E, für Kupfer bis zu 22 mm Dicke dargestellt. Die Kurve ist in derselben Weise aufgetragen wie in den vorangehenden Figuren. Der Verlauf dieser Kurve ist nicht geradlinig, was das Vorhandensein mehrerer Strahlungskomponenten beweist. Die in der üblichen Weise vorgenommene Analyse ergab drei Komponenten. Die weichste Strahlung rührt offenbar von den schnellsten β-Strahlen des Radium E her. Die zweite Komponente ist der

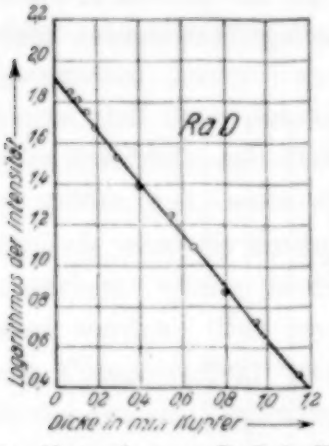


Fig. 3. Absorption von Ra D in Kupfer.

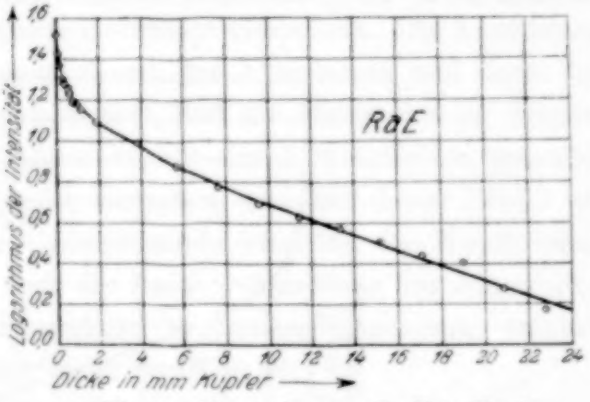


Fig. 4. Absorption von Ra E in Kupfer.

beim Zerfall von Ra E angeregten K-Strahlung des Folgeproduktes (Polonium) zuzuschreiben. Sie besitzt nach den Messungen den Absorptionskoeffizienten $\mu = 7{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$ in Kupfer. Den Versuchen von Allen und Siegbahn kann man für diesen Wert von μ eine Wellenlänge von $1{,}55 \cdot 10^{-9}$ cm entnehmen. Der K_α-Strahlung von Polonium entspricht eine Wellenlänge von $1{,}57 \cdot 10^{-9}$ cm. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß es sich tatsächlich um die K-Strahlung von Polonium handelt. Die härteste Komponente besitzt den Absorptionskoeffizienten $\mu = 0{,}85\,\mathrm{cm}^{-1}$ in Kupfer, was einer Halbwertsdicke von 0,815 cm entspricht. Diese Strahlung ist härter als die härteste K-Linie und muß daher als Kernstrahlung des Radium E angesprochen werden. Ihre Wellenlänge ergibt sich zu rund $5 \cdot 10^{-10}$ cm. G. H. Aston*, der diese Strahlen schon früher untersucht hat, schreibt ihr auch die Wellenlänge von $5 \cdot 10^{-10}$ cm zu. Dieser Wellenlänge entspricht eine Energie von rund 250000 Volt. Ob es sich hierbei um eine homogene Strahlung handelt oder der erhaltene

* G. H. Aston, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 935, 1927, Nr. 8.

Absorptionskoeffizient der „effektiven" mittleren Wellenlänge einer inhomogenen Strahlung entspricht, läßt sich bei der geringen Intensität nicht entscheiden.

I. Curie und G. Fournier geben für die harte Strahlung von Radium E für Aluminium den Massenabsorptionskoeffizienten $\mu/\varrho = 0{,}092$ an. Dieser Wert ist größer, als nach den erwähnten Absorptionsmessungen von Aston ($\mu/\varrho = 0{,}43$) in Blei und den hier beschriebenen in Kupfer ($\mu/\varrho = 0{,}096$) erwartet werden sollte. Die Kurven von Curie und Fournier wurden, vermutlich aus Intensitätsgründen, nur bis zu solchen Dicken aufgenommen, daß die Intensität auf 43% des Anfangswertes herabgedrückt war, während unsere Messungen infolge des großen Ionisationsraumes bis zu 15%, also rund dreimal weiter, durchgeführt werden konnten.

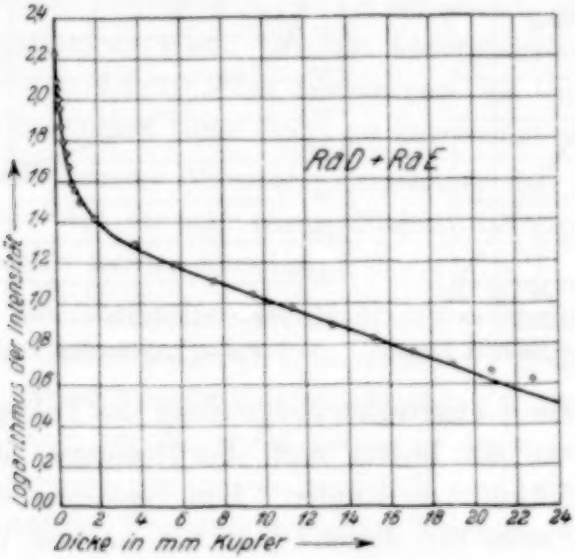


Fig. 5. Absorption von Ra D im Gleichgewicht mit Ra E in Kupfer.

Dieser Punkt ist darum von Bedeutung, weil, wie Curie und Fournier selbst betonen, bei ihren Kurven noch ein weicherer Strahlungsanteil (offenbar die charakteristische K-Strahlung) vorhanden war.

Fig. 5 gibt die Absorptionsmessung für das Radium D-Präparat (12,5 mg) im Gleichgewicht mit Radium E wieder. Die Abweichungen am Ende der Kurve liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. Das Absorptionsmaterial war Kupfer. Ein Vergleich mit Fig. 3 und 4 zeigt deutlich, daß die härteste Komponente, welche diese Kurve angibt, von der γ-Strahlung des Radium E herrührt. Eine Analyse der Kurve führt zu denselben Werten des Absorptionskoeffizienten für die γ-Strahlung des Radium E und die K-Strahlung (des Poloniums), wie sie aus Fig. 3 hergeleitet wurde. Eine

Trennung der Radium D-γ-Strahlung von der Radium E-β-Strahlung war bei dieser Kurve begreiflicherweise nicht möglich.

Eine mit Aluminium ausgeführte Absorptionsmessung gab über die einzelnen Strahlungen des Radium E keinen Aufschluß, da man aus räumlichen Gründen nur bis zu Dicken von 19 mm Aluminium gehen konnte und bei diesen Dicken noch beide Strahlungskomponenten vorhanden sind. Dagegen konnte der Comptoneffekt der Strahlung in Aluminium nachgewiesen werden, und zwar in folgender Weise. Zunächst wurde eine Messung in Aluminium von 0 bis 19 mm durchgeführt, dann an Stelle der Aluminiumfolien die experimentell bestimmte äquivalente Menge Kupfer in Form eines Zylinders von so großem Radius eingestellt, daß in diesen wiederum Aluminiumfolien eingesetzt werden konnten und die Kurve weiter aufgenommen. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Die Anordnung bedingte, daß die γ-Strahlen immer zuerst das Aluminium und dann das Kupfer durchsetzten. Dabei ergab es sich, daß die Absorption im Kupfer stets größer war, wenn die Strahlen vorher durch Aluminium gelaufen waren, als wenn sie direkt in Kupfer eintraten, und daß dieser Effekt um so merkbarer wurde, je dickere Aluminiumschichten vor die Kupferfolien gesetzt wurden. Das beweist, daß die harte γ-Strahlung im Aluminium durch Comptoneffekt eine nachweisbare Wellenlängenänderung erfährt, während das im Kupfer praktisch nicht der Fall ist.

Die erhaltenen Absorptionskoeffizienten der Radium D-γ-Strahlung für Aluminium und der erwähnten K-Strahlung (von Polonium) für Kupfer dürften sicher auf 4% genau sein. Die μ-Werte von Kupfer für die γ-Strahlen von Radium D und Radium E sind aus den eingangs dieses Abschnittes angeführten Gründen ungenauer. Die Fehler dürften aber 10% nicht übersteigen. Dieser Fehler tritt natürlich auch in die Wellenlängebestimmung der Kern-γ-Strahlen von Radium E ein.

Die Zahl der γ-Quanten von Radium D. Die vorhergehenden Meßergebnisse haben in Übereinstimmung mit den Untersuchungen der natürlichen β-Strahlspektren gezeigt, daß Radium D nur *eine* homogene Kern-γ-Strahlung von der Wellenlänge $2{,}63 \cdot 10^{-9}$ cm aussendet. Da absolute Strommessungen durchgeführt wurden, kann aus dem Ionisationsstrom berechnet werden, wieviel Quanten pro zerfallendem Radium D-Atom emittiert werden, wobei unter emittierten Quanten die außerhalb des zerfallenden Atoms vorhandenen (also abzüglich der im eigenen Atom in Photoelektronen verwandelten) verstanden sind.

Der Gang der Berechnung ist folgender. Kennt man die Stärke des Radium D-Präparates in Radiumäquivalenten, so ist auch die Anzahl der

pro Zeiteinheit zerfallenden Radium D-Atome bekannt. Aus der Stärke des Ionisationsstromes läßt sich die Zahl der pro Zeiteinheit erzeugten Ionen berechnen. Weiß man nun, wieviel Ionen ein absorbiertes γ-Quant erzeugt, ferner welcher Bruchteil der emittierten Quanten absorbiert wird, so läßt sich aus dem Ionisationsstrom die Zahl der emittierten Quanten erhalten. Der Vergleich dieser Zahl mit der Zahl der zerfallenden Atome ergibt dann die gesuchte Anzahl der pro zerfallendem Atom aus dem Atom *austretenden* Quanten.

Aus den Messungen ergeben sich folgende Daten: 12,5 mg Radium E-freies Radium D rufen eine Aufladung von 1,64 Volt hervor, wobei die Absorption in der Ionisationskammerwandung und im Präparatgläschen auf Grund der Absorptionskurven bereits berücksichtigt ist. Der Widerstand wurde zu $1{,}2 \cdot 10^{12}$ Ohm bestimmt, die Stromstärke ergibt sich daraus zu $1{,}371 \cdot 10^{-12}$ Amp. und wird von $\frac{1{,}371 \cdot 10^{-12}}{1{,}592 \cdot 10^{-19}} = 0{,}86 \cdot 10^{7}$ Ionen geliefert. In der Ionisationskammer werden wegen des räumlichen Winkels nur 50% der ausgesandten Strahlung gemessen; bei völliger Ausnutzung würden in dieser Anordnung 12,5 mg Radium D $1{,}72 \cdot 10^{7}$ Ionen erzeugen.

Diese Ionen sind von Elektronen hervorgerufen, welche teils in der Luft, teils in der Wandung der Ionisationskammer ausgelöst wurden. Aus einer Arbeit von H. Holthusen* läßt sich entnehmen, daß bei den verwendeten Apparatdimensionen für diese Wellenlänge die Luftstrahlung 50,5% der Gesamtstrahlung beträgt, d. h. die Anzahl der Ionen, die von der Absorption der γ-Strahlung in Luft herrühren, ist $0{,}87 \cdot 10^{7}$.

Die Absorption der γ-Strahlung von Radium D in Luft ist zum Teil Photoeffekt, zum Teil Comptonstreuung. Da die Energie der γ-Strahlung von Radium D 46690 Volt beträgt**, so besitzt das in Luft durch Photoeffekt ausgelöste Elektron eine Energie von rund 46300 Volt, da wohl eine überwiegende Ionisation im K-Niveau anzunehmen ist. Setzt man den Energieaufwand pro Ion mit 33 Volt an***, so bildet ein Photoelektron bei völliger Ausnutzung 1400 Ionen. Die mittlere Energie eines Streuelektrons ist von A. H. Compton und J. C. Hubbard**** in Über-

---

* H. Holthusen, Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlung **26**, Heft 3, 1919.

** L. F. Curtiss, l. c.

*** A. Eisl, Ann. d. Phys. **3**, 277, 1929; W. Rump, ZS. f. Phys. **43**, 254, 1927; **44**, 396, 1927; O. Gaertner, Ann. d. Phys. **2**, 94, 1929.

**** A. H. Compton u. J. C. Hubbard, Phys. Rev. **23**, 439, 1924.

einstimmung mit der Theorie* gleich der halben maximalen Streuelektronenenergie gefunden worden. Die maximale Energie beträgt für die betrachtete Wellenlänge 7226 Volt, die mittlere also 3613 Volt. Ein Streuelektron bildet demnach im Mittel 109 Ionen. Für das Verhältnis der Anzahl Streuelektronen zu Photoelektronen in Luft bei $2{,}63 \cdot 10^{-9}$ cm Wellenlänge läßt sich der Arbeit von A. H. Compton und A. W. Simon** der Wert 3,85 entnehmen. Ein in Luft absorbiertes γ-Quant von Radium D bildet daher insgesamt 375 Ionen, falls die gesamte Reichweite für Photo- und Streuelektronen ausgenutzt wird, was praktisch der Fall war. Gefunden wurden $0{,}87 \cdot 10^{7}$ Ionen, die nach dem Voranstehenden von $2{,}32 \cdot 10^{4}$ Quanten herrühren müssen, d. h. es wurden pro Sekunde $2{,}32 \cdot 10^{4}$ γ-Quanten absorbiert in 6,6 cm Luftstrecke.

Um hieraus die pro Sekunde auftreffenden Quanten berechnen zu können, muß man die Absorptionskoeffizienten der Strahlung in Luft kennen. Dieser ist für die Wellenlänge von $2{,}63 \cdot 10^{-9}$ cm $\mu = 0{,}275 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$, für 19° C und Normaldruck, wenn man der Berechnung die Formel

$$\mu = 2{,}24 \cdot 10^{-2}\, n \lambda^3 N^3 + 6{,}64 \cdot 10^{-25} \frac{n\lambda}{\lambda + 48{,}4 \cdot 10^{-11}}$$

zugrunde legt und die Beteiligung der einzelnen Bestandteile der Luft berücksichtigt. Dabei bedeutet n die Anzahl der Elektronen pro Kubikzentimeter, λ die Wellenlänge in Zentimetern, N die Ordnungszahl des Absorbers. Ein Vergleich mit den von Hewlett*** experimentell erhaltenen Werten für Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zeigt, daß die berechneten Werte bei der Wellenlänge von $2{,}63 \cdot 10^{-9}$ cm etwas höher liegen als die experimentell gefundenen, was wohl daher rührt, daß der Exponent für λ und N etwas kleiner als 3 angesetzt werden müßte. Für Luft als Medium ist der berechnete Wert schätzungsweise um annähernd 10% herabzusetzen, so daß sich der Absorptionskoeffizient zu $0{,}254 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ergibt. Unter Zugrundelegung dieses Absorptionskoeffizienten werden in 6,6 cm Luft 0,167% der auftreffenden Quanten absorbiert. Den $2{,}32 \cdot 10^{4}$ absorbierten Quanten entsprechen demnach $1{,}39 \cdot 10^{7}$ pro Sekunde auftreffende Quanten. Nimmt man an, daß von 1 mg Radium $3{,}68 \cdot 10^{7}$ Atome pro Sekunde zerfallen****, so liefert ein Radium D-Präparat von 12,5 mg

---

* Bei den großen Wellenlängen von $2{,}63 \cdot 10^{-9}$ und $1{,}55 \cdot 10^{-9}$ cm kann natürlich mit der Comptonschen Streuformel gerechnet werden.

** A. H. Compton u. A. W. Simon, Phys. Rev. **25**, 306, 1925.

*** C. W. Hewlett, Phys. Rev. **17**, 284, 1921.

**** H. J. J. Braddick u. H. M. Cave, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 367, 1928; F. A. B. Ward, C. E. Wynn-Williams, H. M. Cave, ebenda **125**, 713, 1929.

Radiumäquivalent $46 \cdot 10^7$ zerfallende Atome pro Sekunde, denen $1{,}39 \cdot 10^7$ emittierte γ-Quanten entsprechen. Beim Radium D werden also für 100 zerfallende Atome 3,1 γ-Quanten außerhalb der Atome gefunden. Dieser Wert ist sicher maximal mit einem Fehler von $\pm$ 40% behaftet.

Es mag hier erwähnt sein, daß eine in letzter Zeit im hiesigen Institut von Sizoo und Stahel* nach einer ganz anderen Methode durchgeführte Bestimmung dieser Zahl den hier erhaltenen Wert gut bestätigt.

Die Zahl der von Radium E ausgesandten γ-Quanten. Wie die Absorptionskurven ergeben haben, setzt sich die von Radium E ausgesandte durchdringende Strahlung aus zwei Komponenten zusammen, aus der im eigenen Atom durch die primären β-Strahlen angeregten charakteristischen K-Strahlung und aus einer kurzwelligeren Kern-γ-Strahlung. Der Anteil der beiden Strahlengruppen an der gemessenen Ionisation konnte durch Analyse der Kurve Fig. 5 zu 0,334 bzw. 0,244 Volt festgestellt werden. Die Berechnung der emittierten Quanten ist ganz ähnlich wie beim Radium D durchzuführen.

Aus den Angaben von K. W. F. Kohlrausch** geht hervor, daß bei dem hier verwendeten Luftvolumen der Ionisationskammer (etwa 3,6 Liter) und Aluminium als Wandmaterial größenordnungsmäßig die in Luft erzeugte Ionisation wieder mit 50% der Gesamtionisation anzusetzen ist. Ferner ist zu berücksichtigen, daß sowohl die K-Strahlung als die Kern-γ-Strahlung von Radium E in Luft praktisch nur Comptonprozesse auslöst. Die Ionisation ist also nur durch Streuelektronen hervorgerufen.

Es sei hier zunächst die Rechnung für die K-Strahlen durchgeführt. 12,5 mg Radium E rufen eine Aufladung von 0,334 Volt hervor, wobei die Ionisation in der Ionisationskammerwandung und im Präparatgläschen bereits in Rechnung gesetzt ist. Dieser Aufladung entspricht ein Strom von $2{,}78 \cdot 10^{-13}$ Amp., der sich unter Berücksichtigung der räumlichen Ausnutzung von 50% auf $5{,}56 \cdot 10^{-13}$ Amp. erhöhen würde; da aber der Anteil der Luftionisation gleich $\frac{1}{2}$ zu setzen ist, so ist mit diesem Strom von $2{,}78 \cdot 10^{-13}$ Amp. zu rechnen. Die maximale Energie eines Streuelektrons beträgt 19800 Volt, die mittlere demnach 9900 Volt. Elektronen mit 9900 Volt mittlerer Energie haben eine mittlere Reichweite von 0,1 cm Luft, wenn man der Rechnung zugrunde legt, daß Elektronen mit rund 27000 Volt Energie eine Reichweite von 1 cm Luft bei 760 mm Druck und Zimmertemperatur haben***. Diese Streuelektronen werden in der

* Siehe die nachfolgende Arbeit.
** K. W. F. Kohlrausch, Radioaktivität, S. 184 und 185, 1928.
*** J. Petrová, ZS. f. Phys. **55**, 628, 1929.

Ionisationskammer völlig ausgenutzt. Ein Streuelektron macht also rund 300 Ionen. Da $1{,}75 \cdot 10^6$ Ionen gebildet wurden, so entstanden $5{,}8 \cdot 10^3$ Streuelektronen in 6,6 cm Luft. Für Luft gilt nach der obigen Rechnung bei dieser Wellenlänge $\mu = 1{,}83 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$. In 6,6 cm Luft werden also 0,121% der ausgesandten Quanten gemessen, deren Zahl demnach $4{,}8 \cdot 10^6$ beträgt. Da von 12,5 mg $45 \cdot 10^7$ Atome zerfallen, so sind also pro 100 zerfallende Atome 1,1 emittierte K-Quanten vorhanden.

Bei der Berechnung der Anzahl Quanten für die Strahlung von rund $5 \cdot 10^{-10}$ cm Wellenlänge ist der Umstand erschwerend, daß hier die mittlere Energie der Streuelektronen, wie die nachstehenden Zahlen zeigen, so groß ist, daß nur bei denjenigen Elektronen, die schräg durch die Kammer laufen, ein erheblicher Teil der Energie für Ionisation ausgenutzt werden kann. Da eine irgendwie brauchbare Abschätzung, welcher Bruchteil der Streuelektronenenergie insgesamt für die Ionisation nutzbar gemacht wird, kaum durchführbar ist, soll hier nur eine obere Grenze für die Zahl der emittierten Quanten dadurch gewonnen werden, daß man die ausgenutzte Energie kleiner ansetzt, als sie mit Sicherheit sein kann. Das wird der Fall, wenn man annimmt, daß von der gesamten mittleren Reichweite der Streuelektronen nur die der halben Kammertiefe entsprechende Weglänge von 3,3 cm zur Auswirkung kommt. Die mittlere Energie, welche von einem Streuelektron in der Ionisationskammer auf einer Strecke von 3 cm zur Bildung von Ionen abgegeben wird, ergibt sich dann wie folgt. Die maximale Energie der Streuelektronen, welche von der γ-Strahlung der Wellenlänge $5 \cdot 10^{-10}$ cm ausgelöst werden, ist 121000 Volt, die mittlere 60500 Volt*. Die Elektronen mit der mittleren Energie von 60500 Volt haben eine mittlere Reichweite von 5,03 cm Luft. Nimmt man an, daß 3,3 cm Weg in der Ionisationskammer ausgenutzt werden, so legt das Elektron 1,73 cm Weg außerhalb der Ionisationskammer zurück. Dieser Restreichweite entspricht eine Energie von 35500 Volt. Mithin werden in der Kammer im Mittel 25000 Volt pro Elektron zur Bildung von Ionen verbraucht, deren Zahl sich demnach auf 757 beläuft.

Die Messungen ergaben für die Radium E-γ-Strahlung eine Aufladung von 0,244 Volt, welcher ein Strom von $2{,}03 \cdot 10^{-13}$ Amp. entspricht. Dieser Strom wird von $1{,}28 \cdot 10^6$ Ionen geliefert. Da ein in Luft ausgelöstes Streuelektron, wie oben berechnet, im Mittel 757 Ionen erzeugt, so würden pro Sekunde $1{,}68 \cdot 10^3$ Elektronen in 6,6 cm Luftstrecke gebildet werden. Der

* Auch hier ist die Energieverteilung entsprechend der Comptonschen Theorie angenommen worden, da die Rechnung viel größere Fehler aufweist. Dasselbe gilt für den Absorptionskoeffizienten in Luft.

Streukoeffizient in Luft für die Wellenlänge $5 \cdot 10^{-10}$ cm ist in der oben angeführten Weise zu $1{,}24 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} berechnet worden. Daraus ergibt sich, daß in 6,6 cm Luft 0,082% der auftreffenden Quanten absorbiert werden, deren Anzahl somit $2 \cdot 10^6$ ist. Das Radium E-Präparat hatte eine Stärke von 12,5 mg Radiumäquivalent, es zerfielen also pro Sekunde $4{,}5 \cdot 10^8$ Atome. Auf 100 zerfallende Atome kommt demnach $\frac{1}{2}$ Quant, welches das Atom verläßt.

Die Summe der in Form von Kern-γ-Strahlung bzw. K-Strahlung emittierten Quanten beträgt also für Radium E 1,6 Quanten auf 100 zerfallende Atome, welcher Wert auf 50% richtig sein dürfte.

Diskussion der Resultate. Die im vorstehenden beschriebenen Versuche und die daraus abgeleiteten Ergebnisse sollen noch kurz von dem Gesichtspunkt aus diskutiert werden, was sie über die Frage der Energiezustände identischer radioaktiver Kerne auszusagen gestatten.

Für Radium D wurde gefunden, daß die Absorptionsmessungen das Vorhandensein einer einzigen monochromatischen γ-Linie bestätigen, wie schon seit langem aus dem natürlichen β-Strahlspektrum gefolgert worden ist. Die Intensitätsmessung dieser Strahlung ergab, daß auf 100 zerfallende Radium D-Atome $3{,}1 \pm 1{,}2$ Quanten außerhalb der Atome vorhanden sind. Das natürliche β-Strahlspektrum, das bekanntlich von Photoeffekten der γ-Strahlung im eigenen Atom herrührt, ist so intensiv, daß schon immer angenommen wurde, die Radium D-γ-Strahlung müsse zu einem sehr erheblichen Prozentsatz im eigenen Atom absorbiert werden.

S. Kikuchi* hat aus Wilsonaufnahmen festgestellt, daß auf 100 zerfallende Radium D-Atome 95 Photoelektronen vorhanden sind.

Dagegen schließt J. A. Gray neuerdings** aus seinen Messungen, daß von 43 zerfallenden Atomen 24 Atome Kern-γ-Strahlen emittieren, von denen 19 innere Absorption erleiden und 5 aus dem Atom austreten.

Das besagt, daß 100 zerfallende Atome nur 56 Kern-γ-Strahlen aussenden, von denen 44 im zerfallenden Atom absorbiert werden und 12 das Atom verlassen. Dieses Resultat steht weder mit unseren Messungen noch mit den Resultaten von Kikuchi im Einklang. Nimmt man an, daß die Bestimmung von Kikuchi, obwohl nur etwa 150 β-Bahnen beobachtet wurden, genügende Genauigkeit besitzt, um *größenordnungsmäßig* richtige Resultate zu ergeben, so folgt aus der von uns gefundenen Zahl von γ-Quanten, daß *jedes* Radium D-Atom bei seinem Zerfall *ein* γ-Quant aussendet. Dann wäre in diesem einfachen Falle, wo

* S. Kikuchi, l. c.

** J. A. Gray, Nature **123**, 568, 1929.

nur eine einzige γ-Linie vorhanden ist, die in Form von γ-Strahlung abgegebene Energie für alle Atome dieselbe.

Auffallend ist hierbei der hohe Wert der „inneren" Absorption von 95% der insgesamt emittierten Strahlung. Man könnte versucht sein, bei dem Photoeffekt im eigenen Atom an eine Koppelung zwischen Kern- und Elektronenhülle zu denken. Es soll hier aber nicht näher darauf eingegangen werden.

Beim Radium E wurde eine komplexe durchdringende Strahlung festgestellt, die sich aus der K-Strahlung des Folgeproduktes und einer Kern-γ-Strahlung des Radium E von rund $5 \cdot 10^{-10}$ cm Wellenlänge zusammensetzt und insgesamt einer Intensität von $1{,}6 \pm 0{,}8$ Quanten für 100 zerfallende Atome entspricht. Aston* hatte in der weiter oben angeführten Arbeit angegeben, daß auf je 100 zerfallende Atome etwa drei emittierte Quanten kämen, die er alle der Kern-γ-Strahlung zuschrieb. Er hat aber keine Trennung der K-Strahlung und Kern-γ-Strahlung durchgeführt und außerdem die Zahl der Quanten auf sehr indirektem Wege durch Vergleich mit den γ-Strahlen von Radium B und Radium C bestimmen müssen. Die dabei verwandten Absorptionskoeffizienten für Blei von $0{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$ für Radium C und $3{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}$ für Radium B widersprechen einesteils den Angaben von Kohlrausch, wonach Radium C, durch 1 cm Blei gefiltert, noch ein $\mu = 0{,}715$ hat, während hier auf eine Filterung von 1 mm bezogen wird, andererseits den Astonschen Messungen selbst, da er für Radium E den Wert $\mu = 4{,}95\,\mathrm{cm}^{-1}$ angibt und betont, daß die γ-Strahlung von Radium B absorbierbarer ist als die von Radium E. Bei Heranziehung der richtigen Absorptionskoeffizienten würde auch Aston einen mit unseren sehr gut vereinbaren Wert erhalten. Jedenfalls folgt aus diesen Resultaten in Übereinstimmung mit den Befunden von Meitner und Orthmann, daß beim Radium E keinerlei erhebliche γ-Strahlung vorhanden ist, die die Inhomogenität der primären β-Strahlen von Radium E ausgleichen könnte.

Wie die Entstehung der schwachen Kern-γ-Strahlung vor sich geht, darüber läßt sich kaum etwas aussagen. Sie könnte möglicherweise, wie Aston vermutet, als Bremsstrahlung durch die primären β-Strahlen des Radium E im eigenen Atom erregt werden, was ihre geringe Intensität erklären würde. Als wahrscheinlich darf man wohl annehmen, daß sie nicht auf eine dem Zerfall folgende quantenmäßige Umordnung der Kernbestandteile zurückzuführen ist, wie die monochromatischen γ-Linien der typischen γ-Strahler, da ja kein Linienspektrum von β-Strahlen vorhanden ist.

* G. H. Aston, l. c.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlen von Radium D in Aluminium und Kupfer und der von Radium E in Kupfer bestimmt. Für Radium D wurden die Werte $\mu_{Al} = 1{,}17\ cm^{-1}$, $\mu_{Cu} = 30{,}1\ cm^{-1}$ erhalten. Diese Werte entsprechen nach Messungen von Allen u. a. einer Wellenlänge von 2,6 bis $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ cm in sehr guter Übereinstimmung mit der aus dem β-Strahlenspektrum abgeleiteten Linie von $2{,}63 \cdot 10^{-9}$ cm. Bei Radium E wurden zwei Strahlungskomponenten nachgewiesen mit den Absorptionskoeffizienten $\mu_{Cu} = 7{,}4\ cm^{-1}$, $\mu_{Cu} = 0{,}85\ cm^{-1}$. Die zugehörigen Wellenlängen sind $\lambda = 1{,}55 \cdot 10^{-9}$ cm, $\lambda = 5 \cdot 10^{-10}$ cm. Die erste Komponente ist die durch die primären β-Strahlen von Radium E angeregte K_α-Strahlung des Folgeproduktes Polonium ($K_\alpha = 1{,}57 \cdot 10^{-9}$ cm), die zweite Komponente stammt aus dem Kern des Radium E und ist vielleicht als Bremsstrahlung der β-Strahlen zu deuten. Die Genauigkeit des Absorptionskoeffizienten in Aluminium für Radium D und in Kupfer für die K-Strahlung des Poloniums beträgt sicher 4%, bei den anderen Werten sind Fehler bis zu 10% möglich. Die Gründe hierfür sind in der Arbeit diskutiert.

2. Durch absolute Strommessungen mit in Radiumäquivalenten geeichten Präparaten konnte festgestellt werden, daß beim Radium D auf 100 zerfallende Atome $3{,}1 \pm 1{,}2$ γ-Quanten austreten. Setzt man für die Absorption im eigenen Atom den von Kikuchi angegebenen Wert von 95% an, so folgt, daß *jeder* zerfallende Radium D-Atomkern *ein* γ-Quant emittiert. Nimmt man die von J. A. Gray angeführten Werte, so müßten von 100 zerfallenden Kernen nur 56 einen γ-Strahl aussenden und 12 davon außerhalb des Atoms gefunden werden, was mit unseren Resultaten nicht vereinbar ist.

3. Die Zahl der in Form von Kernstrahlung ausgesandten Quanten beim Radium E beträgt pro 100 zerfallenden Atomen $0{,}5 \pm 0{,}25$ und für die K-Strahlung des Folgeproduktes $1{,}1 \pm 0{,}5$.

Es sei mir gestattet, Fräulein Prof. Meitner auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und ihr stetes förderndes Interesse während der Durchführung zu danken.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung von Geldmitteln zu großem Danke verpflichtet.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über die Zahl der vom Ra D ausgesandten γ-Strahlquanten.

Von **E. Stahel** und **G. J. Sizoo** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1930.)

Es wird nach einer neuen Meßmethode gezeigt, daß pro 100 zerfallende Ra *D*-Atome $2{,}4 \pm 0{,}7$ γ-Strahlquanten ausgesandt werden.

Es ist in den letzten Jahren verschiedentlich versucht worden, die Zahl der von einem bestimmten radioaktiven Element ausgesandten γ-Strahlquanten zu bestimmen*. Beim Ra D liegen die Verhältnisse prinzipiell besonders einfach, weil diese Substanz eine völlig monochromatische γ-Strahlung emittiert. Gray (l. c.) hat hier als erster die Frage in Angriff genommen: er findet, daß auf 43 zerfallende Atome 24 γ-Strahlquanten ausgesandt werden. Man hätte also den überraschenden Tatbestand, daß nur etwa die Hälfte der zerfallenden Atome γ-Strahlen aussendet, die andere Hälfte aber nicht. In neuerer Zeit wurde im hiesigen Institut die Frage von Frl. Bramson (l. c.) wieder aufgenommen.

Die Schwierigkeiten des Problems liegen in zwei Richtungen.

Erstens ist es experimentell nicht leicht, die Zahl der Quanten genau zu bestimmen: Zählmethoden kommen für quantitative Messungen kaum in Betracht, und die Ionisationsmessungen sind in der Interpretation darum schwierig, weil in den gewöhnlichen Luftionisationskammern nur ein geringer Prozentsatz (Größenordnung 1%) der Primärenergie absorbiert wird, so daß man rechnerisch eine sehr große Extrapolation vornehmen muß. Diese Rechnung ist, wie aus der vorstehenden Arbeit von S. Bramson hervorgeht, mit ziemlicher Genauigkeit durchführbar. Es wäre aber trotzdem von Interesse, die experimentellen Verhältnisse so zu wählen, daß die notwendige Extrapolation soweit als möglich verringert würde, d. h. daß die gemessene Energie der zu bestimmenden nahezu gleich ist. Man kann dies offenbar durch Anwendung einer Druckluftionisationskammer, oder

* A. F. Kovarik, Phys. Rev. **23**, 559, 1924; J. A. Gray, Nature **115**, 13, 86, 1925; **123**, 568, 1929; G. H. Aston, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 935, 1927; L. Meitner, Phys. ZS. **30**, 515, 1929; S. Bramson, voranstehende Arbeit.

durch Füllung der Ionisationskammer mit einem schweratomigen Gas erreichen. Wir haben letztere Möglichkeit wegen der geringeren experimentellen Schwierigkeiten einer Prüfung unterzogen. In vorliegender Untersuchung haben wir mit Methyljodiddampf bei einem Druck von 710 mm eine Absorption von etwa 70% erreicht*.

Die *zweite* Schwierigkeit besteht in der Deutung der Meßresultate. Aus den Messungen kann man zwar die Zahl der das *Atom* verlassenden γ-Strahlquanten bestimmen, das ist aber noch nicht die vom *Kern* emittierte Quantenzahl, da durch innere Absorption ein Teil der Quanten im eigenen Atom absorbiert wird. Dieser „innere Absorptionskoeffizient" ist aber nur näherungsweise bekannt. Er könnte bestimmt werden durch Zählung der ausgesandten Photoelektronen, da ja jedes absorbierte Quant ein

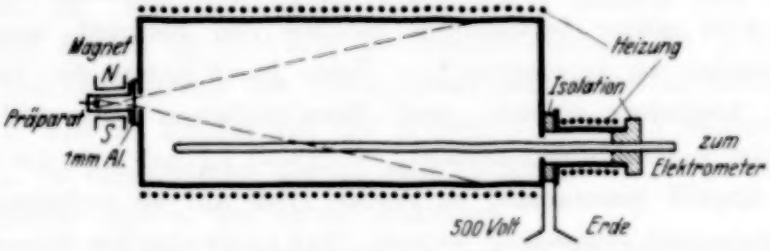


Fig. 1. Heizbare Ionisationskammer mit Methyljodidfüllung.

Photoelektron erzeugt. Die diesbezüglichen Messungen** scheinen aber noch nicht genau genug zu sein, um definitive Schlüsse daraus zu ziehen. Es scheint uns, daß Gray diesen Punkt in seinen Rechnungen nicht genügend berücksichtigt hat ***.

Wir beschäftigen uns in der vorliegenden Arbeit nur mit der Zahl der aus den *Atomen* austretenden γ-Strahlquanten, welche von Gray zu 11,7 Quanten auf hundert zerfallende Atome angegeben wird, während S. Bramson (l. c.) 3,1 Quanten findet. Eine Nachprüfung nach anderer Methode schien also angezeigt.

* Es wäre prinzipiell möglich gewesen, durch Erhöhung des Druckes bis zu etwa zwei Atmosphären, fast 100% zu absorbieren. Es fehlte uns aber die Zeit, um die dazu notwendigen konstruktiven Änderungen an der Ionisationskammer anzubringen. Die hier publizierten Messungen waren ursprünglich nur als orientierende Versuche gedacht. Wegen unserer Abreise vom Institut können wir die definitiven Messungen nicht selbst durchführen; die guten Ergebnisse der Methode scheinen aber eine Veröffentlichung der Resultate trotzdem zu rechtfertigen.

** S. Kikuchi, Jap. Journ. Phys. **4**, 143, 1927; N. Riehl, ZS. f. Phys. **46**, 478, 1928; N. Feather, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 522, 1929.

*** *Anmerkung bei der Korrektur:* Inzwischen hat der eine von uns solche Zählungen durchgeführt. Sie sollen in nächster Zeit veröffentlicht werden.

Die *Versuchsanordnung* ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die Ionisationskammer, ein Zylinder von 40 cm Länge und 15 cm Durchmesser, wird zur Erhöhung der Absorption mit Methyljodiddampf (CH_3J) gefüllt. Das Präparat befindet sich in einem Ansatz auf der einen Stirnwand und es tritt ein durch Blenden wohldefiniertes Strahlenbündel längs der Achse durch eine Aluminiumfolie in die Ionisationskammer ein. Das Ganze kann geheizt werden, damit der Druck des CH_3J erhöht und die Absorption vergrößert wird. Die Kammer wird vor dem Einfüllen des Methyljodids auf Wasserstrahlvakuum gebracht, so daß die Absorption in der Luft

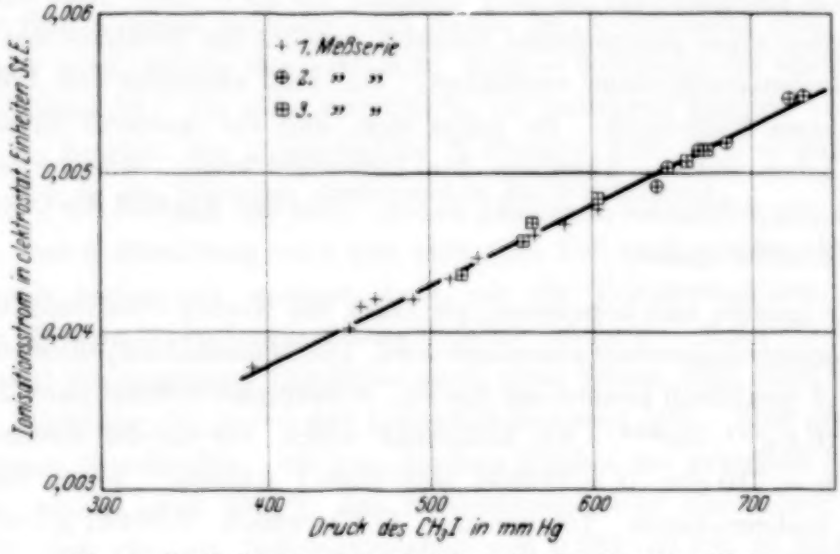


Fig. 2. Ionisationsstrom in Funktion des Druckes des CH_3J.

völlig zu vernachlässigen ist. Die mit dem Elektrometer verbundene Elektrode wird etwas exzentrisch durch ein besonderes Ansatzrohr eingeführt, das, um eine Kondensation des CH_3J auf dem Bernstein zu verhindern, besonders geheizt werden kann. Dieses Ansatzrohr dient gleichzeitig als Erdungsschutzring, um ein Überkriechen der Ladung von der Ionisationskammer auf den Bernstein zu verhindern.

Die Messung geht nun so vor sich, daß für verschiedene Temperaturen (d. h. für verschiedene Drucke des CH_3J) der Sättigungsionisationsstrom gemessen wird. In Fig. 2 sind die Resultate der Messungen dargestellt. Die einzelnen Punkte der drei Meßreihen [zweimal mit steigender Temperatur und einmal mit abnehmender Temperatur (dritte Serie) aufgenommen] liegen auf einer Kurve, welche im Gebiet der Messungen annähernd geradlinig ist*. Zieht man aber den Nullpunkt in Betracht, so sieht man, daß

* Siehe Anmerkung * S. 746.

die Kurve einem Grenzwert zustrebt, die Extrapolation ist aber graphisch nicht durchführbar; es wird daher rechnerisch vorgegangen.

Das Ra D sendet zwei Gruppen von γ-Strahlen aus, nämlich eine Kern-γ-Strahlung von der Wellenlänge 0,264 Å und zweitens die durch diese Kernstrahlung angeregte L-Strahlung des Atoms*. Da uns nur die Kern-γ-Strahlung interessiert, wird durch ein vorgeschaltetes 1 mm starkes Al-Filter die L-Strahlung vollständig absorbiert. Ferner ist zu berücksichtigen, daß das Ra D meist etwas (nachgebildetes) Ra E enthält. Von diesem sind vor allem die sehr durchdringenden β-Strahlen auszuschalten, da sie viel energiereicher als die γ-Strahlen des Ra D sind. Dies wird durch Einschalten eines Magnetfeldes bewirkt, welches die Strahlen am Eintritt in die Ionisationskammer verhindert. Das Feld zwischen den Polschuhen betrug etwa 3500 Gauß. Es zeigte sich, daß ein weiteres Erhöhen des Feldes keine weitere Abnahme der Ionisation ergab, was beweist, daß wirklich alle β-Strahlen abgelenkt waren. Über den Einfluß der γ-Strahlung des Ra E siehe später.

Wir müssen nun berechnen, wie stark die Kern-γ-Strahlung des Ra D in der Ionisationskammer absorbiert wird. Der Massenabsorptionskoeffizient des CH_3J (praktisch kommt nur das Jod in Betracht) beträgt nach Jönssen $\mu/\varrho = 16{,}4\ g^{-1} \cdot cm^2$**. Als Meßpunkt wollen wir für die Rechnung den Punkt $p = 710$ mm ($i = 0{,}0054$ stat. Einh.) wählen. ϱ ist für diesen Druck (entsprechende Temperatur 40,7°) gleich 0,00461 g/cm³ daher $\mu = 0{,}0756\ cm^{-1}$.

Unter Zugrundelegung dieses Absorptionskoeffizienten findet man, daß ein γ-Strahl, der die ganze Kammer durchläuft, zu 95,2% absorbiert wird. Nun gehen die Strahlen aber zum Teil schief durch die Ionisationskammer und treffen die Wandung früher. Der Absorptionsverlust, der dadurch bedingt ist, beträgt 2,7%, so daß der gesamte Primärverlust 7,5% ausmacht.

Die 92,5% primär absorbierte Energie bleiben nun aber nicht vollständig in der Ionisationskammer, da ja, bei der Absorption, die K-Strahlung des Jods angeregt und dadurch ein Teil der Energie wieder ausgestrahlt wird. Wir fragen also nach der Energie der angeregten Jod-K-Strahlung. Hierfür sind drei Punkte zu berücksichtigen:

---

* L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922; L. F. Curtis, Phys. Rev. **27**, 257, 1926; I. Curie u. G. Fournier, C. R. **176**, 1301, 1923.

** E. Jönssen, Dissertation Upsala 1928.

1. Die mittlere Wellenlänge der Jod-K-Strahlung beträgt 0,42 Å. Es verhält sich also die Energie eines K-Quants zur Energie eines primären Quants wie 0,264 : 0,42 oder wie 0,63 : 1.

2. Aus dem von Jönssen* angegebenen Wert für den K-Absorptionssprung folgt, daß nur etwa 85% der Strahlung in der K-Schale absorbiert werden; 15% der Absorption kommen auf die L-, M-Schale usw.

3. Durch innere Absorption (Augereffekt) wird ein Teil der K-Strahlung im eigenen Atom absorbiert. Nach Angaben von Compton und Auger** kann dieser Anteil zu 30% angenommen werden.

Wir finden somit definitiv, daß durch die K-Strahlung eine Energie ausgesandt wird, welche das $0{,}63 \cdot 0{,}85 \cdot 0{,}70 = 0{,}38$fache der absorbierten Energie ausmacht. Da aber nur 92,5% der primären Energie absorbiert werden, so beträgt die ausgestrahlte K-Energie $0{,}38 \cdot 92{,}5 = 35{,}2\%$ der Energie der in die Kammer eintretenden RaD-Strahlung.

Die Jod-K-Strahlung wird nun aber zum Teil auch wieder absorbiert, wenn auch bedeutend weniger stark, als die Primärstrahlung, einmal, weil der Massenabsorptionskoeffizient kleiner ist ($\mu/\varrho = 9{,}2\ \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^2$) und ferner, weil die angeregte Strahlung nach allen Seiten, also nicht vorzugsweise in Richtung der Achse der Ionisationskammer geht. Eine graphische Auswertung, durchgeführt für verschiedene Punkte des primären Strahlenbüschels, ergibt, daß 67,5% der K-Strahlung nicht absorbiert werden. Es ergibt sich also ein Sekundärverlust von $0{,}352 \cdot 67{,}5\% = 23{,}8\%$.

Der Gesamtverlust beträgt somit $7{,}5 + 23{,}8 = 31{,}3\%$, d. h. *die Ausbeute der Primärstrahlung in unserer Ionisationskammer ist* 0,687.

Für den für die Rechnung gewählten Punkt ($p = 710$ mm, $t = 40{,}7°$) folgt aus der Kurve, daß der gemessene Strom 0,0054 stat. Einh. beträgt. Dieser Strom rührt aber nicht vollständig von RaD-Strahlung her, sondern ist zum Teil durch γ-Strahlung von RaE verursacht. Das RaD enthielt zur Zeit der Messung etwa 70% der Gleichgewichtsmenge des RaE, dessen γ-Strahlung zum Teil mitgemessen wurde. Eine Rechnung, wie sie oben für das RaD ausgeführt worden war, zeigt unter Zugrundelegung der von S. Bramson (l. c.) angegebenen Daten für das RaE, daß die harte Kern-γ-Strahlung eine zu vernachlässigende, die K-Strahlung des RaE

---

* E. Jönssen, l. c.

** P. Auger, Journ. de phys. **6**. 205, 1925; A. H. Compton, Phil. Mag. **8**. 961. 1929.

hingegen 11% Korrektur bedingt*. Dem reinen RaD entspricht also ein Strom von 0,00486 stat. Einh.

Bei *vollständiger Absorption* in der Kammer wäre der Strom 0,00486 : 0,686 = 0,00708 stat. Einh. gewesen.

Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß die Aluminiumfolie 12% ($\mu = 0{,}426\,\mathrm{cm}^{-1}$) der vom Präparat ausgestrahlten Energie absorbiert hat. Somit ergibt sich als definitiv korrigierter Wert der Sättigungsstromstärke für völlige Absorption

$$i = \frac{0{,}00708}{0{,}88} = 0{,}00805 \text{ stat. Einh.}$$

Diese Korrekturrechnungen scheinen vielleicht etwas lang und umständlich, es sei aber ausdrücklich betont, daß sie im ganzen nur 30% des Schlußresultats ausmachen, so daß, selbst wenn sie um 50% falsch wären, was sicher nicht der Fall ist, im Resultat ein Fehler von nur 15% erschiene.

Es ist nun sehr einfach aus dem so bestimmten Ionisationsstrom die Zahl der emittierten Quanten zu berechnen. Man kennt die Wellenlänge, d. h. die Energie jedes Primärquants: sie beträgt 46700 *e*-Volt. Die zur Bildung eines Ions in Luft nötige mittlere Energie nehmen wir zu 33 *e*-Volt an**, die mittlere Ionisierungsenergie des CH_3J ist 1,33 mal kleiner***, d. h. 24,8 *e*-Volt pro Ionenpaar. Ein Primärquant erzeugt also im Methyljodid bei vollständiger Absorption 46700 : 24,8 = 1880 Ionenpaare.

Die Stärke des RaD-Präparats (für dessen Herstellung und Messung in absoluten Einheiten wir den Herren Erbacher, Philipp und Walling**** sehr dankbar sind) betrug 0,56 mg Ra-Äquivalent. Es zerfallen also pro Sekunde $0{,}56 \cdot 3{,}69 \cdot 10^7 = 2{,}07 \cdot 10^7$ Atome†. Setzen wir das Ver-

---

* Diese Korrektur könnte in zukünftigen Messungen leicht vermieden werden, da es möglich ist, RaE-freie RaD-Präparate herzustellen. Die Anwesenheit des RaE ist auch der Grund, warum die Ionisationskurve (Fig. 2) nicht besser einem Grenzwert zustrebt. Es lagert sich nämlich über die normale RaD-Kurve (mit horizontaler Asymptote) die, in dem untersuchten Druckgebiet, linear mit dem Druck zunehmende Korrektur für das RaE, wodurch der typische Kurvenverlauf verwischt wird.

** H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926; A Eisl, ebenda **5**, 277, 1929.

*** W. H. Bragg, Phil. Mag. **13**, 333, 1907; T. S. Taylor, ebenda **21**, 571, 1911; C. G. Barkla u. A. I. Philpot, ebenda **25**, 832, 1913.

**** O. Erbacher u. K. Philipp, ZS. f. Phys. **51**, 309, 1928; ZS. f. phys. Chem. (A) **150**, 214, 1930; E. Walling, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 74, 1930.

† F. A. B. Ward, C. E. Wynn-Williams, H. M. Cave, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 713, 1929.

hältnis der Zahl der ausgesandten Quanten zur Zahl der zerfallenen Atome gleich x, dann werden insgesamt (Raumwinkel 4π) $x \cdot 2{,}07 \cdot 10^7$ Quanten ausgesandt. In unseren Versuchen war der ausgenutzte Raumwinkel $0{,}0178 \cdot 4\pi$, die Anzahl der in Betracht kommenden Quanten beträgt somit $x \cdot 3{,}68 \cdot 10^5$. Der von diesen Quanten bei vollständiger Absorption erzeugte Ionisationsstrom errechnet sich zu $x \cdot 3{,}68 \cdot 10^5 \cdot 1880 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10} = x \cdot 0{,}33$ stat. Einh. Der wirklich gemessene Strom beträgt (auf vollständige Absorption korrigiert) 0,00805 stat. Einh., daraus folgt

$$x = \frac{0{,}008\,05}{0{,}33} = 0{,}024.$$

Die Unsicherheit dieser Zahl dürfte 30% nicht überschreiten.

Es ergibt sich somit, *daß auf hundert zerfallende* Ra D-*Atome* $2{,}4 \pm 0{,}7$ *γ-Strahlquanten die Atome verlassen.* Diese Zahl ist in guter Übereinstimmung mit der nach anderer Methode durchgeführten Bestimmung von S. Bramson ($3{,}1 \pm 1{,}2$), sie ist hingegen bedeutend kleiner als der von Gray angegebene Wert (11,7 Quanten pro 100 Atome.)

Es sei uns gestattet, Frl. Prof. L. Meitner für ihr stetes Interesse an dieser Arbeit auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Der eine von uns (Stahel) dankt außerdem dem Fonds national de la Recherche scientifique de Belgique für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Über die Lösungen der Schrödingergleichung bei singulären Wechselwirkungspotentialen.

Von **George Jaffé** in Gießen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. November 1930.)

An einfachen Beispielen wird gezeigt, daß die bei der Wechselwirkung zweier Teilchen auftretenden Singularitäten eine tiefgreifende Auswahl der zulässigen Lösungen zur Folge haben können, wenn die Stetigkeit von ψ und seines Gradienten gefordert wird. Das erste Beispiel (§ 1) behandelt zwei lineare gekoppelte Oszillatoren mit einem Wechselwirkungspotential (Abstoßung), das umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes ist. Dadurch scheiden diejenigen Lösungen aus, die aus den geraden Lösungen des ungekoppelten Systems hervorgehen; dagegen gibt es die anderen Lösungen jetzt in gerader und ungerader Form. Stellt man die weitere Forderung, daß die Lösungen sich *stetig* an die Lösungen des ungekoppelten Systems anschließen sollen, so bleiben nur die antisymmetrischen Lösungen übrig. Dieser Zusatzforderung bedarf es nicht, wenn das Wechselwirkungspotential umgekehrt proportional dem Abstand angenommen wird. Die gleichen Resultate gelten (§ 2) für gekoppelte dreidimensionale Oszillatoren bei einem Koppelungspotential proportional $(r\cos\vartheta)^{-2}$ bzw. $r^{-2}\,|\cos\vartheta\,|^{-1}$, wenn ϑ der Winkel zwischen der Verbindungslinie der beiden Teilchen und einer Vorzugsrichtung ist. Endlich (§ 3) wird auch der Spin-Freiheitsgrad im Rahmen der Paulischen Theorie berücksichtigt; es läßt sich ein Wechselwirkungspotential angeben, das eine Auswahl der Lösungen im Sinne des verallgemeinerten Pauliverbots zur Folge hat, wenn von der Zusatzforderung Gebrauch gemacht wird.

Bei der wellenmechanischen Behandlung von Mehrelektronenproblemen mit Hilfe einer Störungsrechnung pflegt man von passend gewählten Lösungen des ungestörten Problems auszugehen und von der Stetigkeitseigenschaft der Eigenwerte und Eigenfunktionen Gebrauch zu machen*. Dabei wird im allgemeinen stillschweigend angenommen, daß sich die Regularitätsverhältnisse der Lösungen durch die Berücksichtigung der Störungsfunktion nicht ändern; dem braucht aber durchaus nicht so zu sein, nämlich dann nicht, wenn durch die Störungsfunktion neue Singularitäten, oder doch Singularitäten neuer Art, eingeführt werden. Es ist der Zweck der folgenden Überlegungen, an Beispielen zu erläutern, wie auf diese Weise sehr einschneidende Auswahlregeln zustande kommen können, die möglicherweise einen Weg zum Verständnis des Pauliverbots eröffnen. Da wir die Absicht verfolgen, eine mathematische Möglichkeit zu beleuchten, nicht aber reale Verhältnisse zu studieren, werden wir die Beispiele lediglich unter dem Gesichtspunkt wählen, daß sie sich bequem behandeln lassen.

* Man vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926.

§ 1. Heisenberg* hat in seiner grundlegenden Untersuchung über das Mehrkörperproblem die prinzipiellen Verhältnisse zunächst an dem denkbar einfachsten Modell, nämlich zwei linearen gekoppelten Oszillatoren, dargelegt. Für unsere Zwecke ist dieses Modell zu einfach, weil die elastische Kopplung keine neue Singularität bedingt; dagegen genügt es, wenn wir ein Wechselwirkungspotential annehmen, das einer Abstoßung entspricht und umgekehrt proportional dem Abstand oder dem Quadrat des Abstandes der beiden Massenpunkte ist. Wir behandeln zunächst den letzteren Fall, weil er sich nach der bequemen Sommerfeldschen Polynommethode erledigen läßt**.

Demnach haben wir es mit der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E - \frac{m_0}{2}\omega_0^2 (x_1^2 + x_2^2) - \frac{c}{(x_1 - x_2)^2}\right)\psi = 0 \qquad (1)$$

zu tun, in der m_0 die Masse der beiden Oszillatoren, ω_0 ihre Kreisfrequenz (bei Fehlen der Kopplung) und c eine Konstante bedeutet. Wir spalten zunächst in der üblichen Weise die Schwerpunktsbewegung ab, indem wir setzen:

$$^1/_2 (x_1 + x_2) = u, \quad x_1 - x_2 = v, \qquad (2)$$

$$\psi = \psi_1 (u) \cdot \psi_2 (v). \qquad (2a)$$

Dadurch ergibt sich für die Schwerpunktsbewegung die Gleichung eines linearen Oszillators

$$\frac{d^2 \psi_1}{du^2} + \frac{16\pi^2 m_0}{h^2}(E - E' - m_0 \omega_0^2 u^2)\psi_1 = 0, \qquad (3)$$

und für die Relativbewegung

$$\frac{d^2 \psi_2}{dv^2} + \left(\lambda - \alpha^2 v^2 - \frac{\beta}{v^2}\right)\psi_2 = 0 \qquad (4)$$

mit den Bedeutungen

$$\lambda = \frac{4\pi^2 m_0}{h^2} E', \quad \alpha^2 = \frac{\pi^2 m_0^2 \omega_0^2}{h^2}, \quad \beta = \frac{4\pi^2 m_0 c}{h^2}. \qquad (4a)$$

Zur Behandlung von (5) setzen wir

$$\psi_2 = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot \chi (\xi), \quad \xi = \sqrt{\alpha} \cdot v \qquad (5)$$

---

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

** Man vgl. für die folgenden Rechnungen A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 17 ff.

und erhalten so für χ

$$\frac{d^2\chi}{d\xi^2} - 2\xi\frac{d\chi}{d\xi} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - \frac{\beta}{\xi^2}\right)\chi = 0. \tag{6}$$

Das bekannte Kriterium ergibt jetzt, daß die beiden Integrale an der Stelle $\xi = 0$ zu den Exponenten

$$\gamma_{1,2} = \tfrac{1}{2} \pm \sqrt{\tfrac{1}{4} + \beta} \tag{7}$$

gehören.

Dieses Ergebnis ist aus zwei Gründen bemerkenswert. Erstens wird für das untere Zeichen in (7) bei positivem β (Abstoßung!) der Exponent γ_2 kleiner als Null und führt also zu einer Singularität bei $\xi = 0$. Nun gibt bei fehlender Wechselwirkung das obere Zeichen Anlaß zu den ungeraden Hermiteschen Polynomen, das untere zu den geraden; die Singularität im Wechselwirkungspotential bewirkt also, daß diejenigen Eigenfunktionen singulär werden, die aus den geraden Hermiteschen Polynomen hervorgehen. Ob damit diese Lösungen für alle Werte von $\beta > 0$ ausscheiden, hängt von den Forderungen ab, die an die ψ-Funktion gestellt werden. Aus Gründen, die wir in der folgenden Note darlegen, werden wir durchweg an der ursprünglichen Schrödingerschen Forderung festhalten, daß ψ im ganzen Konfigurationsraum eindeutig endlich und stetig bleiben muß*, und werden darüber hinausgehend die Existenz und Stetigkeit der ersten Differentialquotienten fordern. Bei dieser Festsetzung scheiden die zu γ_2 gehörigen Lösungen für jeden noch so kleinen positiven Wert von β aus. Wollte man sich dagegen mit der Forderung quadratischer Integrierbarkeit begnügen, was nach unserer noch darzulegenden Auffassung unzulässig ist, so müßte $\beta \geqq 2$ angenommen werden.

Wir kommen nun zu dem zweiten Punkt, der an den Lösungen unseres Beispiels hervorzuheben ist. Die weitere Rechnung ergibt [siehe unten. Formeln (10) und (11)], daß die zulässigen Lösungen von der Form

$$\psi_2 = e^{-\frac{\xi^2}{2}}\,\xi^{\gamma_1}P_n(\xi^2) \tag{8}$$

sind, wobei $P_n(\xi^2)$ ein Polynom n-ten Grades in ξ^2 bedeutet. Nun ist ξ als reelle Variable anzusehen, und γ_1 ist im allgemeinen echt gebrochen; daher ist die Potenz ξ^{γ_1} zunächst nur für positive ξ definiert. Für die Fortsetzung über die Stelle $\xi = 0$ hinüber ist aus physikalischen Gründen

* E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig 1927. S. 39.

lediglich zu fordern, daß ψ_2 und $d\psi_2/d\xi$ stetig sind*. Solange $\beta > 0$ ist, und somit $\gamma_1 > 1$, verschwinden ψ_2 und $d\psi_2/d\xi$ an der Stelle $\xi = 0$; daher sind zu einem gegebenen Eigenwert E_n folgende Lösungen zulässig:

$$\psi_2 = \begin{cases} C_+ e^{-\frac{\xi^2}{2}} \xi^{\gamma_1} P_n(\xi^2) & \text{für } \xi > 0, \\ C_- e^{-\frac{\xi^2}{2}} (-\xi)^{\gamma_1} P_n(\xi^2) & \text{für } \xi < 0, \end{cases} \tag{9}$$

wo C_+ und C_- noch beliebige Konstante bedeuten.

Insbesondere gibt es eine symmetrische Lösung ψ_s ($C_+ = C_-$) und eine antisymmetrische Lösung ψ_a ($C_+ = -C_-$); aber auch die Lösung ψ_+ ($C_+ \neq 0$, $C_- = 0$), die auf der negativen Halbachse verschwindet, und die Lösung ψ_- ($C_+ = 0$, $C_- \neq 0$), die auf der positiven Halbachse verschwindet, genügen allen Stetigkeitsforderungen. Die Existenz dieser letzteren Lösungen zeigt, daß durch die starke Singularität bei $\xi = 0$ der Raum vollständig in zwei Halbräume zerlegt wird; wäre ein Anfangszustand gegeben, der nur im positiven Halbraum von Null verschieden ist, und verfolgt man diesen Zustand mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödingergleichung, so bleibt er stets auf den positiven Halbraum beschränkt. In diesem Sinne ist die Ebene $\xi = 0$ als undurchdringlich anzusehen**.

Die Lösungen ψ_+ und ψ_- sind linear unabhängig; andererseits kann man alle Lösungen (9) linear aus ihnen zusammensetzen:

$$\psi_2 = C_+ \psi_+ + C_- \psi_-. \tag{9a}$$

Daher sind alle Eigenwerte des gestörten Problems doppelt, während da) ungestörte Problem nicht entartet war. Es erscheint ungewohnt, daß die Lösungen einer Differentialgleichung zweiter Ordnung mit zwei linear unabhängigen Lösungen noch nicht erschöpft sind (denn es gibt ja noch die — als Eigenfunktionen nicht zulässigen — Lösungen, die zum Ex-

---

* Man vgl. die folgende Note. — Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß ich anfänglich glaubte, die Lösungen analytisch fortsetzen zu müssen; es gäbe dann noch immer eine gerade Form der Lösung $\psi_2(\xi) + \psi_2(-\xi)$ und eine ungerade Form $\psi_2(\xi) - \psi_2(-\xi)$; diese Lösungen wären aber nur als verschiedene Zweige derselben analytischen Funktion aufzufassen, was gewisse Änderungen in der folgenden Darstellung bewirken würde. Im Gedankenaustausch mit mehreren Kollegen habe ich mich überzeugt, daß die Darstellung im Text die richtige ist. Insbesondere den Herren Pauli, Schrödinger und Weyl bin ich für wertvolle Kritik und Anregungen zu Dank verpflichtet.

** Man vgl. dazu P. Ehrenfest, Die Naturwissensch. **15**, 161, 268, 1927; P. Ehrenfest u. G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **41**, 576, 1927.

ponenten γ_2 gehören); das hat seinen Grund darin, daß wir wegen der Singularität bei $\xi = 0$ nicht-analytische Lösungen zulassen durften.

Im Grenzfall $\beta = 0$ bleibt nur die antisymmetrische Lösung zulässig; alle anderen würden bei $\xi = 0$ einen unstetigen Differentialquotienten ergeben.

Man kann in derselben Weise, wie bei den Hermiteschen Orthogonalfunktionen, beweisen, daß die zum Exponenten γ_1 gehörigen Lösungen (9) die *einzigen* zulässigen Eigenfunktionen unseres Problems sind*. Da nun alle diese Eigenfunktionen den Faktor $\pm |\xi|^{\gamma_1}$ enthalten, erleidet der Entwicklungssatz eine Einschränkung in dem Sinne, daß nur solche Funktionen entwickelbar sein können, die sich bei $\xi = 0$ wie $\pm |\xi|^{\gamma_1}$ verhalten; es ist also z. B. in keiner Weise möglich, die geraden Eigenfunktionen des ungestörten Problems, die ja bei $\xi = 0$ nicht verschwinden, durch die Eigenfunktionen des gestörten Problems darzustellen.

Endlich muß noch hervorgehoben werden, daß bei unserem Beispiel die Störungsrechnung in sinngemäßer Weise versagt; die Integrale, die sonst die Korrektionen der Eigenwerte und Eigenfunktionen angeben, werden divergent, soweit es sich um Störungen der geraden Eigenfunktionen handelt.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so ergeben sich für unser Beispiel folgende Verhältnisse. Durch die Einführung der singulären Störungsfunktion scheiden die geraden Eigenfunktionen des ungestörten Problems mit den zugehörigen Eigenwerten aus, in dem Sinne, daß es keine Eigenfunktionen und Eigenwerte des gestörten Problems gibt, die sich stetig an sie anschließen. Gewissermaßen als Ersatz dafür werden die Eigenwerte, die aus den Eigenwerten der ungeraden Eigenfunktionen des ungestörten Problems hervorgehen, doppelt, indem es zu jedem von ihnen zwei linear unabhängige Lösungen gibt, etwa eine gerade und eine ungerade.

Will man daher zu der vom verallgemeinerten Paulischen Prinzip geforderten Auswahl der Lösungen gelangen, so genügt die Annahme der bisher betrachteten Singularität allein noch nicht, sondern es muß eine weitere Forderung an die ψ-Funktion hinzugenommen werden, die Forderung nämlich, daß sich die Lösungen des gestörten Problems *stetig* an die Lösungen des ungestörten Problems anschließen sollen. Denn man überzeugt sich leicht, daß von allen Lösungen (9) des gestörten Problems die antisymmetrischen ψ_a die einzigen sind, die im Limes $\beta \to 0$ stetig in die ungeraden Hermiteschen Orthogonalfunktionen übergehen.

* Man vgl. dazu R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik Bd. I. 1924. Kap. V. § 9, S. 261.

Die eben ausgesprochene Stetigkeitsforderung erhält einen physikalischen Inhalt, wenn man sich die Kopplung der beiden Oszillatoren adiabatisch vom Werte Null aus entstanden denkt; da durch eine symmetrische Störungsfunktion der Symmetriecharakter der Lösungen nicht geändert werden kann, müssen dabei die zulässigen Lösungen, die ja aus antisymmetrischen Lösungen des ungestörten Problems hervorgehen, antisymmetrisch bleiben.

Nun mag es zweifelhaft erscheinen, ob es einen physikalischen Sinn hat, von der adiabatischen Einschaltung eines Störungspotentials zu sprechen, das eine so hohe Singularität aufweist. Nach Auffassung des Verfassers hat es in allen *den* Fällen einen Sinn, von adiabatischer Erzeugung einer Störung zu sprechen, in denen die Störungsrechnung durchführbar ist; denn die Störungsrechnung ist der mathematische Ausdruck für die Möglichkeit einer stetigen Änderung der Lösungen. In unserem Falle ist die Störungsrechnung für die ungeraden Lösungen des gestörten Problems möglich und führt natürlich zu ungeraden gestörten Lösungen.

Man kann aber auch die durch die Singularität bedingte Schwierigkeit etwa auf folgendem Wege umgehen*. Man wähle ein kleines β fest und setze beispielsweise für die Störungsfunktion $W = \beta/(\xi^2 + \varepsilon^2)$, wo ε eine sehr kleine reelle Konstante ist. Bei dieser Form des Störungspotentials gibt es zulässige Lösungen des gestörten Problems, die sich stetig sowohl an die geraden wie an die ungeraden Lösungen des ungestörten Problems anschließen, und zwar sind diese Lösungen selbst gerade bzw. ungerade. Geht man nun mit ε zur Grenze Null, so scheiden die geraden Lösungen aus und es bleiben nur die ungeraden Lösungen des gestörten Problems übrig.

Man kann die Überlegung auch in umgekehrter Richtung anstellen, indem man von dem vollständigen Lösungssystem (9) des gestörten Problems ausgeht. Läßt man jetzt den Störungsparameter β adiabatisch gegen Null gehen, was bestimmt zulässig ist, so führt nur die antisymmetrische Lösung ψ_a auf eine zulässige Lösung des ungestörten Problems (man vgl. S. 752). Auch dieser Umstand scheint uns gegen die physikalische Zulässigkeit anderer Lösungen zu sprechen, denn man wird schwerlich Lösungen zulassen dürfen, die bei adiabatischer Beeinflussung zu physikalisch unmöglichen Zuständen führen.

Wir kehren nunmehr zur Auflösung der Gleichung (6) zurück. Für den zulässigen Fall $\gamma_1 > 1$ berechnen sich Eigenwerte und Entwicklungs-

* Der Verfasser verdankt diese Überlegung den Herren Schrödinger und Weyl.

koeffizienten in derselben einfachen Weise wie beim Oszillatorproblem. Setzt man

$$\chi = \sum_0^\infty a_\nu \xi^{\gamma_1 + \nu}, \tag{10}$$

so wird

$$a_{\nu+2}\left((\gamma_1 + \nu + 1)(\gamma_1 + \nu + 2) - \beta\right) = a_\nu\left(2(\gamma_1 + \nu) - \frac{\lambda}{\alpha} + 1\right); \tag{11}$$

die Reihe reißt mit dem Index $\nu = 2n$ ab, wenn

$$2(\gamma_1 + 2n) - \frac{\lambda}{\alpha} + 1 = 0 \tag{11a}$$

gesetzt wird, und das liefert die Eigenwerte

$$E'_n = \frac{h\omega_0}{2\pi}\,\frac{2(2n+1) + \sqrt{1+4\beta}}{2} \tag{12}$$

die sich für $n = 0, 1, 2, \ldots$ stetig an die Eigenwerte der Hermiteschen Orthogonalfunktionen anschließen*.

Untersuchen wir jetzt den Charakter der Gesamtlösung (2a), so zeigt sich, daß nur solche Lösungen singularitätenfrei sind, die aus antisymmetrischen Kombinationen von Eigenfunktionen des ungestörten Problems hervorgehen; denn ψ_1 ist symmetrisch in x_1 und x_2, und die zulässigen Lösungen von (4) gehen aus ungeraden Funktionen von $x_1 - x_2$ hervor. Macht man noch von der auf S. 752 aufgestellten zusätzlichen Stetigkeitsforderung Gebrauch, so sind also alle zulässigen Lösungen antisymmetrisch.

Nunmehr können wir uns fast ohne Rechnung davon Rechenschaft geben, wie die Verhältnisse liegen, wenn die Singularität in (1) in der Form $c'/|x_1 - x_2|$ angesetzt wird. Die Rechnung bleibt bis zur Gleichung (6) dieselbe wie oben, nur heißt das letzte Glied in der Klammer $\beta'/|\xi|$ $\left(\text{mit } \beta' = \frac{4\pi^{3/2} m_0^{1/2} c'}{h^{3/2}\omega_0^{1/2}}\right)$.

Die explizite Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen ist jetzt nicht mehr nach der Polynommethode durchführbar, aber auch ohnedem lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

Die Lösungen gehören bei $\xi = 0$ zu den Exponenten $\gamma_1 = 1$ und $\gamma_2 = 0$, genau wie beim ungestörten Oszillatorproblem. Ist aber $\beta' \neq 0$,

---

* Die Werte $\nu = 1, 3, 5, \ldots$ kommen nicht in Frage, weil sie die Reihe (10) nicht zum Abreißen bringen würden; sie entsprechen den Eigenwerten

$$E'_{n'} = \frac{h\omega_0}{2\pi}\,\frac{2(2n'+1) - \sqrt{1+4\beta}}{2}, \qquad n' = 0, 1, 2, \ldots \tag{12a}$$

der verbotenen Serie.

so bewirkt die Singularität, daß der Differentialquotient der Lösung, die zum Exponenten $\gamma_2 = 0$ gehört, bei $\xi = 0$ logarithmisch unendlich wird. Nach der allgemeinen Theorie *kann* die zum kleineren Exponenten gehörige Lösung einen Logarithmus enthalten, wenn die Differenz der γ-Werte ganzzahlig ist. Man überzeugt sich leicht, daß in unserem Falle die Lösung von der Form

$$\chi(|\xi|) = \mathfrak{P}_1(|\xi|) + \lg|\xi|\,\mathfrak{P}_2(|\xi|)$$

ist, wo die Potenzreihe $\mathfrak{P}_1$ mit einem Absolutglied a_0 und $\mathfrak{P}_2$ mit dem Glied erster Ordnung $\beta' a_0 |\xi|$ beginnt; daher ist das Glied höchster Ordnung in $d\chi/d\xi$: $\beta' a_0 \lg|\xi|$.

Wegen der Forderung der Stetigkeit von $d\chi/d\xi$ scheiden also die Lösungen, die zu $\gamma_2 = 0$ gehören (und die aus den geraden Hermiteschen Polynomen hervorgehen) aus. Die einzigen zulässigen Eigenfunktionen sind demnach von der Form $\chi(|\xi|)$ und lassen bei $\xi = 0$ Entwicklungen von der Form

$$\left.\begin{aligned} \chi_+(\xi) &= \quad a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + \cdots \quad \text{für} \quad \xi > 0, \\ \chi_-(\xi) &= -a_1\xi + a_2\xi^2 - a_3\xi^3 + \cdots \quad \text{für} \quad \xi < 0 \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

zu. Fordert man wiederum die Stetigkeit von $d\chi/d\xi$, so sind nur die unsymmetrischen Lösungen

$$\left.\begin{aligned} \chi(\xi) &= \quad \chi_+(\xi) \quad \text{für} \quad \xi > 0. \\ \chi(\xi) &= -\chi_-(\xi) \quad \text{für} \quad \xi < 0 \end{aligned}\right\} \tag{13a}$$

zulässig*, und wir erkennen, daß bei dem jetzt betrachteten Beispiel die Stetigkeitsforderungen für ψ und seinen Gradienten genügen, um die geraden Eigenfunktionen zum Ausscheiden zu bringen, wie es das Pauliprinzip verlangt.

§ 2. Betrachtet man das zu (1) analoge räumliche Problem, so läßt es sich in derselben Weise behandeln. Man spaltet erst die Schwerpunktsbewegung ab, führt für die Relativkoordinaten räumliche Polarkoordinaten ein, spaltet nun die Kugelflächenfunktion von der Ordnung l ab und erhält endlich für den von r (Abstand der beiden Massen) abhängigen Faktor der Eigenfunktionen die Differentialgleichung

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left(\lambda - \alpha^2 r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\beta}{r^2}\right) R = 0. \tag{14}$$

* Die Störungsrechnung ist wiederum bei den ungeraden Eigenfunktionen — und nur bei diesen — durchführbar.

Nach Abspaltung eines Faktors $e^{-\frac{\alpha r^2}{2}}$ läßt sich diese Differentialgleichung wieder mit Hilfe der Polynommethode behandeln; man kann aber auch schon unmittelbar aus (14) erkennen, daß sie bei $r = 0$ zu den Exponenten

$$\gamma_{1,2} = -\tfrac{1}{2} \pm \sqrt{(l+\tfrac{1}{2})^2 + \beta} \tag{15}$$

führt; es werden also durch das Wechselwirkungsglied β/r^2 *keine* Lösungen ausgeschaltet, die nicht auch im ungestörten Problem verboten wären. Der Grund dafür liegt darin, daß die Wechselwirkung keine höhere Singularität bei $r = 0$ bedingt, als schon bei der Behandlung des ungestörten Problems auftritt. Das gleiche gilt auch von einem Störungspotential von der Form β'/r.

Überhaupt hat kein Störungspotential, das nur von r abhängt, eine Unterscheidung der symmetrischen und antisymmetrischen Lösungen zur Folge. Wie man sich leicht überlegt, unterscheiden sich diese durch die gerade bzw. ungerade Ordnung der Kugelflächenfunktion, und die Differentialgleichung (4) mit beliebigem $f(r)$ statt β/r^2 hat für gerade und ungerade l genau den gleichen Charakter.

Will man eine Unterscheidung der symmetrischen und antisymmetrischen Lösungen beim räumlichen Problem erzwingen, so muß man die Singularität in die Winkelabhängigkeit des Wechselwirkungspotentials verlegen. Wir geben auch dafür ein rein formales Beispiel.

Wir nehmen zu diesem Zwecke an, daß eine ausgezeichnete Richtung vorhanden sei, die für beide Massen m_0 die gleiche sei; von einem weiteren Freiheitsgrad, der etwa dem Spin des Elektrons entspräche, wird aber vorläufig abgesehen. Dann lassen sich alle Probleme separieren, die zwei gekoppelten Oszillatoren entsprechen, wenn die Wechselwirkungsenergie von der Form

$$W(r, \vartheta) = f_1(r) + \frac{f_2(\vartheta)}{r^2} \tag{16}$$

ist; dabei bedeutet ϑ den Winkel zwischen der ausgezeichneten Richtung und dem Radiusvektor r von der Masse 1 zu Masse 2.

Spaltet man nämlich in der Schrödingergleichung

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E - \frac{m_0}{r}\omega_0^2 (r_1^2 + r_2^2) - W(r, \vartheta)\right)\psi = 0 \tag{17}$$

erst die Schwerpunktsbewegung ξ, η, ζ ab — sie liefert die Gleichung eines räumlichen Oszillators — und führt dann Polarkoordinaten r, ϑ, φ für die Relativbewegung ein, so ergibt sich mit

$$\psi = \psi_1(\xi, \eta, \zeta) \cdot e^{\pm i m \varphi} \cdot \Theta(\vartheta) \cdot R(r), \qquad m = 0, 1, 2. \cdots \tag{18}$$

für Θ die Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right)+\left(\lambda_1-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}-\varepsilon f_2(\vartheta)\right)\Theta=0\\ &\lambda_1=\text{const}, \qquad \varepsilon=\frac{4\pi^2 m_0}{h^2}, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

und für R

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left(\lambda-\alpha^2r^2-\delta f_1(r)-\frac{\lambda_1}{r^2}\right)R=0,\\ &\lambda=\frac{4\pi^2 m_0}{h^2}E., \quad \alpha^2=\frac{\pi^2 m_0^2\omega_0^2}{h^2}, \quad \delta=\frac{4\pi^2 m_0}{h^2}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Gleichung (19) unterscheidet sich von der entsprechenden Gleichung für die Kugelfunktionen nur durch das letzte Glied in der Klammer. Setzt man also*

$$\Theta=(1-x^2)^{m/2}\cdot V(x), \qquad x=\cos\vartheta, \tag{21}$$

so ergibt sich für V die Differentialgleichung

$$(1-x^2)\frac{d^2V}{dx^2}-2(1+m)x\frac{dV}{dx}+(\lambda_1-m-m^2-\varepsilon f^2(\vartheta))V=0. \tag{22}$$

Spezialisiert man nunmehr etwa $f_2(x)$ dahin, daß

$$f_2(x)=\frac{c''}{x^2}=\frac{c''}{\cos^2\vartheta} \tag{23}$$

sein soll, so ergeben sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen nach der Polynommethode.

Die Gleichung (22) gehört bei $x=0$ zu den Exponenten

$$\gamma_{1,2}=\frac{1}{2}\pm\sqrt{\frac{1}{4}+\beta''}, \qquad \beta''=\frac{4\pi^2 m_0 c''}{h^2}, \tag{24}$$

von denen wiederum nur γ_1 zulässige Lösungen liefert. Damit scheiden diejenigen Lösungen aus, die sich an die geraden Kugelfunktionen anschließen; bezüglich der zulässigen Lösungen gelten genau die gleichen Betrachtungen wie oben S. 750 bis 753. Fordert man also wiederum stetigen Anschluß an die Lösungen des ungestörten Problems, so bleiben nur die antisymmetrischen Lösungen übrig.

Setzt man

$$V(x)=\sum_0^\nu a_\nu x^{\nu+\gamma_1}, \tag{25}$$

* Man vgl. zu den folgenden Rechnungen A. Sommerfeld, a. a. O., S. 10ff.

so ergeben sich die Koeffizienten a_ν aus der zweigliedrigen Rekursionsformel

$$a_{\nu+2}\left[(\nu+\gamma_1+2)(\nu+\gamma_1+1)-\beta''\right] = a_\nu\left[(\nu+\gamma_1)(\nu+\gamma_1-1) + 2(1+m)(\nu+\gamma_1)-(\lambda_1-m-m^2)\right]. \tag{26}$$

Soll die Reihe mit $\nu = 2n$ abbrechen, so liefert diese Forderung die Eigenwerte

$$(\lambda_1)_n = (2n+m+\tfrac{1}{2}+\sqrt{\tfrac{1}{4}+\beta''})(2n+m+\tfrac{3}{2}+\sqrt{\tfrac{1}{4}+\beta''}), \quad n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{27}$$

die sich stetig an die Eigenwerte der ungeraden Kugelflächenfunktionen anschließen.

Wählt man statt (23) die Form

$$f_2(x) = \frac{c'''}{\sqrt{|x|}} = \frac{c'''}{\sqrt{|\cos\vartheta|}}, \tag{23a}$$

so zeigt eine analoge Überlegung wie oben S. 754ff., daß nur die antisymmetrischen Lösungen von (22), und damit auch des Gesamtproblems (17), zulässig sind, und zwar ohne eine besondere Zusatzannahme, lediglich auf Grund der Forderung der Stetigkeit von ψ und seines Gradienten. Nun kommen Kopplungspotentiale, die proportional $(\cos\vartheta)^{-2}$ oder $|\cos\vartheta|^{-1}$ sind, für wirkliche Fälle nicht in Frage, weil sie die ganze Ebene $\vartheta = \pi/2$ singulär machen würden. Es muß aber betont werden, daß sich das Potential *nur in der unmittelbaren Nachbarschaft von* $r = 0$ in der angegebenen Weise zu verhalten braucht und mit wachsendem r wie irgendeine Potenz von $1/r$ abnehmen könnte. Das Problem ließe sich dann nicht mehr durch Separation lösen, aber die Singularität bei $r = 0$ hätte dieselbe Auswahlregel zur Folge.

Damit kommen wir auf einen prinzipiellen Punkt zu sprechen. Um die Auswahlregeln zu erhalten, die möglicherweise von der Singularität des Wechselwirkungspotentials herrühren, muß man keineswegs das Problem vollständig lösen; es genügt vielmehr die Untersuchung der Nachbarschaft der singulären Stelle. Handelt es sich also um ein Mehrkörperproblem, so kann man für die Untersuchung der „Kollision" von zwei bestimmten Massen die Koordinaten aller anderen Massen und die Differentialquotienten von ψ nach diesen Koordinaten konstant setzen*. Damit reduziert sich das Problem auf die Aufgabe, die Wechselwirkung zweier im übrigen *freier* Massen in der Umgebung von $r = 0$ zu untersuchen. Wir hätten also in unseren Beispielen die elastische Bindung der beiden

* Denn diese Größen müssen endlich bleiben.

betrachteten Massen an eine Ruhelage völlig ignorieren können, und unsere Ergebnisse übertragen sich auch auf Systeme von beliebig vielen Massen.

Fingieren wir eine Welt, in der die Elektronen ein Wechselwirkungspotential von der Form (16) mit der speziellen Singularität (23a) (für die Nachbarschaft von $r = 0$!) haben, so würde in einer solchen Welt ein Pauliverbot *ohne Berücksichtigung des Spins* Geltung haben; es gäbe also z. B. kein Para-Heliumspektrum.

§ 3. Versucht man nun, auch den Elektronendrall zu berücksichtigen, so steht man vor der prinzipiellen Schwierigkeit, daß der Spin ein relativistischer Effekt ist, daß aber die relativistisch invariante Behandlung des Zweikörperproblems noch nicht durchführbar ist. Um nun das Problem wenigstens in vorläufiger Weise in Angriff nehmen zu können, wollen wir von allen Relativitätseffekten grundsätzlich absehen* und statt dessen zu der ursprünglichen Vorstellung von Goudsmit und Uhlenbeck zurückkehren, daß die Elektronen ein magnetisches Moment μ_0 vom Betrage eines Bohrschen Magnetons haben und sich mit der Achse dieses Moments entweder parallel oder antiparallel in ein magnetisches Feld einstellen. Dabei schließen wir uns an die Paulische Theorie des magnetischen Elektrons an**.

Unter Berufung auf die Ausführungen der vorigen Seite behandeln wir die Wechselwirkung von zwei *freien* Elektronen; wir denken uns aber zunächst ein homogenes äußeres Magnetfeld hinzu, um eine ausgezeichnete Richtung zu schaffen, die wir mit der z-Richtung unseres Koordinatensystems zusammenfallen lassen. Wir denken uns die Schwerpunktsbewegung abgespalten — was nur den Ersatz von m_0 durch $m_0/2$ zur Folge hat — und gelangen so für die Relativbewegung (etwa des Elektrons 2 gegen das Elektron 1) zu der Differentialgleichung

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2 m_0}{h^2}(E - V)\,\psi = 0. \tag{28}$$

Dabei besteht die Potentialfunktion V aus drei Teilen:

$$V = V_1 + V_2 + V_{12}; \tag{29}$$

V_1 und V_2 enthalten die Wechselwirkung der beiden Elektronen mit dem äußeren Felde, V_{12} die Wechselwirkung der Elektronen unter sich. Für

---

* Da wir es mit dem kontinuierlichen Spektrum von Hyperbelbahnen zu tun haben, ist die Relativitätskorrektur ganz ohne Bedeutung neben der Frage der Auswahl des antisymmetrischen Systems.

** W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927.

die Potentiale V_1 und V_2 liefert die Paulische Theorie, wenn von den relativistischen Zusatzgliedern abgesehen wird,

$$V_k = i\mu_0 (\mathfrak{H}[\mathfrak{r}_k \operatorname{grad}_k]) + \mu_0 (\mathfrak{s}_k \mathfrak{H}), \quad k = 1, 2. \tag{30}$$

Dabei stellt $\mathfrak{s}$ den Paulischen Operator dar:

$$\mathfrak{s}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{s}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{s}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{31}$$

und der Index k an $\mathfrak{s}_k$ bedeutet, daß durch diesen Operator nur die Achsenstellung des k-ten Elektrons beeinflußt wird. Wir haben es bei zwei Elektronen mit 4 ψ-Funktionen zu tun, die nach Pauli mit

$$\psi_{\alpha_1 \alpha_2}, \quad \psi_{\alpha_1 \beta_2}, \quad \psi_{\beta_1 \alpha_2}, \quad \psi_{\beta_1 \beta_2} \tag{32}$$

zu bezeichnen sind; dabei bedeutet der Index α_k oder β_k, ob für das k-te Elektron die Komponente des Eigenmoments in der ausgezeichneten Richtung positiv oder negativ ist*. Die Gleichung (28) stellt eine gekürzte Schreibweise der vier simultanen Differentialgleichungen für die Funktionen (32) dar. Die durch das Pauliprinzip ausgezeichnete Lösung ist diejenige, die antisymmetrisch ist gegen Vertauschung der Lagekoordinaten beider Elektronen *bei gleichzeitiger Vertauschung* der zu den Indizes 1 und 2 gehörigen Suffixe α oder β.

Die Wechselwirkungsfunktion V_{12} möge aus einem Bestandteil W_e (elektrischen Ursprungs) bestehen, den wir in der Form (16) des vorigen Beispiels ansetzen, und einem Bestandteil W_m magnetischen Ursprungs, den wir nunmehr zu konstruieren haben. Dafür benennen wir zunächst die vier Funktionen (31) folgendermaßen um:

$$\psi_1 = \psi_{\alpha_1 \alpha_2}, \quad \psi_2 = \psi_{\alpha_1 \beta_2}, \quad \psi_3 = \psi_{\beta_1 \beta_2}, \quad \psi_4 = -\psi_{\beta_1 \alpha_2} \tag{33}$$

und denken uns das äußere Feld unendlich schwach, so daß sich die Elektronenmagnete in ihrem eigenen Felde einstellen. Es gibt dann vier mögliche Einstellungen, bei denen sich die beiden Elektronen, wenn das Feld eines jeden als rotationssymmetrisch vorausgesetzt wird, parallel oder antiparallel zur Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte einstellen. Diese Richtung fällt nun im allgemeinen nicht mehr mit der ausgezeichneten Richtung (des unendlich schwachen äußeren Feldes) zusammen, aber die oben gegebene Kennzeichnung der Funktionen (33) bleibt bestehen.

---

* Durch $\mathfrak{s}_k$ werden also nur die Indizes α_k oder β_k des k-ten Elektrons an den Funktionen ψ verändert. Wir haben uns in den Definitionen an Pauli angeschlossen, erinnern aber für das Folgende daran, daß die Richtung des magnetischen Moments derjenigen des Eigenmoments entgegengesetzt ist.

Wir behaupten nun, daß die magnetische Wechselwirkungsenergie sich sinngemäß durch die Funktion

$$W_m = u_0 (\mathfrak{S} \mathfrak{H}_{12}^{a_1}) \tag{34}$$

wiedergeben lasse. Dabei bedeutet $\mathfrak{H}_{12}^{a_1}$ das magnetische Feld, das vom ersten Elektron am Ort des zweiten erzeugt wird, wenn die Komponente des Eigenmoments des ersten Elektrons in der ausgezeichneten Richtung positiv ist, und $\mathfrak{S}$ ist der Operator

$$\mathfrak{S}_x = \begin{pmatrix} 0&0&0&1\\ 0&0&1&0\\ 0&1&0&0\\ 1&0&0&0 \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{S}_y = \begin{pmatrix} 0&0&0&-i\\ 0&0&i&0\\ 0&-i&0&0\\ i&0&0&0 \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{S}_z = \begin{pmatrix} 0&0&1&0\\ 0&0&0&-1\\ 1&0&0&0\\ 0&-1&0&0 \end{pmatrix}, \tag{35}$$

der in offensichtlicher Weise durch „Verdopplung" des Paulischen Operators gebildet ist*.

Daß zunächst die Funktion W_m die erforderliche Symmetrie hat, ist ohne weiteres ersichtlich; vertauscht man nämlich die Lage der beiden Elektronen unter gleichzeitiger Vertauschung ihrer Achsenrichtungen, so erzeugt offenbar das Elektron 2 am Ort des Elektrons 1 nunmehr genau dasselbe Feld, das wir zuvor mit $\mathfrak{H}_{12}^{a_1}$ bezeichnet hatten**. Sodann überzeugen wir uns, daß der Ausdruck (34) die geforderten vier Einstellungen richtig darstellt. Zu diesem Zwecke betrachten wir die Wechselwirkung zweier ruhender Elektronen und sehen demgemäß von ihrer kinetischen Energie (und der Existenz eines äußeren Feldes!) ab. Die ψ-Funktionen enthalten dann nicht die Lagekoordinaten der beiden Elektronen. Legen wir die z-Richtung, die ja durch die Wahl des Operators $\mathfrak{S}$ ausgezeichnet ist, vorübergehend in die Richtung vom ersten zum zweiten Elektron, schreiben wir $\mathfrak{h}$ statt $\mathfrak{H}_{12}^{a_1}$, lassen aber vorläufig die Richtung von $\mathfrak{h}$ noch unbestimmt, so ergeben sich die Gleichungen***

$$\left.\begin{aligned} E\psi_1 &= \mu_0 [(\mathfrak{h}_x - i\,\mathfrak{h}_y)\,\psi_4 + \mathfrak{h}_z \psi_3],\\ E\psi_2 &= \mu_0 [(\mathfrak{h}_x + i\,\mathfrak{h}_y)\,\psi_3 - \mathfrak{h}_z \psi_4),\\ E\psi_3 &= \mu_0 [(\mathfrak{h}_x - i\,\mathfrak{h}_y)\,\psi_2 + \mathfrak{h}_z \psi_1],\\ E\psi_4 &= \mu_0 [(\mathfrak{h}_x + i\,\mathfrak{h}_y)\,\psi_1 - \mathfrak{h}_z \psi_2]. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

* Es ist erforderlich, zu vierreihigen Matrizen überzugehen, weil man sonst nicht die Vorzeichen der vier Funktionen ψ gegeneinander festlegen kann.

** Es ist also

$$\mathfrak{H}_{12}^{a_1}(x, y, z) = \mathfrak{H}_{21}^{a_2}(-x, -y, -z),$$

wenn, wie in (28)

$$x = x_2 - x_1, \quad y = y_2 - y_1, \quad z = z_2 - z_1$$

gesetzt wird.

*** Für das Folgende vgl. man die analogen Betrachtungen bei W. Pauli, a. a. O. § 4, a.

Die Determinantenbedingung für das gleichzeitige Bestehen dieser vier Gleichungen liefert die Eigenwerte

$$E = \pm \mu_0 |\mathfrak{h}|. \tag{37}$$

Durch den Ansatz

$$\psi_1 = \psi_3, \qquad \psi_2 = \psi_4 \tag{38}$$

reduzieren sich die Gleichungen (36) auf die beiden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} E\psi_1 &= \mu_0 [(\mathfrak{h}_x - i\mathfrak{h}_y)\psi_2 + \mathfrak{h}_z \psi_1], \\ E\psi_2 &= \mu_0 [(\mathfrak{h}_x + i\mathfrak{h}_y)\psi_1 - \mathfrak{h}_z \psi_2], \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

die mit den Paulischen Gleichungen für die Einstellung eines einzelnen ruhenden Elektrons in einem homogenen Felde $\mathfrak{h}$ übereinstimmen*.

Bezeichnen wir den Winkel zwischen $\mathfrak{h}$ und der z-Achse mit Θ und normieren die ψ-Funktionen durch die Forderung

$$\sum_1^4{}_k |\psi_k|^2 = 1, \tag{40}$$

so erhalten wir zu dem Eigenwert $E = +\mu_0 |\mathfrak{h}|$ das Lösungssystem

$$|\psi_1|^2 = |\psi_3|^2 = \frac{1}{2}\cos^2\frac{\Theta}{2}, \qquad |\psi_2|^2 = |\psi_4|^2 = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\Theta}{2} \tag{41a}$$

und zu dem Eigenwert $E = -\mu_0 |\mathfrak{h}|$ das Lösungssystem

$$|\psi_1|^2 = |\psi_3|^2 = \frac{1}{2}\sin^2\frac{\Theta}{2}, \qquad |\psi_2|^2 = |\psi_4|^2 = \frac{1}{2}\cos^2\frac{\Theta}{2}. \tag{41b}$$

Lassen wir nunmehr, in Übereinstimmung mit der Definition von $\mathfrak{h} = \mathfrak{H}^{a_1}_{12}$, die Richtung von $\mathfrak{h}$ mit der *negativen* z-Achse zusammenfallen, so ergibt sich für $E = +\mu_0 |\mathfrak{h}|$

$$|\psi_1|^2 = |\psi_3|^2 = 0, \quad |\psi_2|^2 = |\psi_4|^2 = \tfrac{1}{2}, \tag{41c}$$

und für $E = -\mu_0 |\mathfrak{h}|$

$$|\psi_1|^2 = |\psi_3|^2 = \tfrac{1}{2}, \quad |\psi_2|^2 = |\psi_4|^2 = 0. \tag{41d}$$

Der Eigenwert $E = +\mu_0 |\mathfrak{h}|$ gehört also nach den Festsetzungen (33) zu den antisymmetrischen Lagen, wie es sein muß. Die bei jedem der beiden Eigenwerte möglichen zwei Lagen haben nach (41c) und (41d) gleiche Wahrscheinlichkeit, und die Lösung (41c) ist auch formal als anti-

* Auch der Ansatz $\psi_1 = -\psi_3$, $\psi_2 = -\psi_4$ reduziert die Gleichungen (36) auf zwei Gleichungen; dieser Ansatz ist aber unzulässig, weil sonst $\psi_1 = -\psi_3$ zum Eigenwert $+\mu_0 |\mathfrak{h}|$ und $\psi_2 = -\psi_4$ zum Eigenwert $-\mu_0 |\mathfrak{h}|$ gehören würden — entgegen der Festsetzung (33).

symmetrisch gekennzeichnet, weil sie nach (38) und (33) zu $\psi_{\alpha_1\beta_2} = -\psi_{\beta_1\alpha_2}$ führt.

Wäre das äußere Feld nicht neben dem „inneren" Felde, das von den Elektronen selbst ausgeht, zu vernachlässigen, so müßte man annehmen, daß die Einstellung in dem resultierenden Felde erfolgt. Wir brauchen uns mit der Formulierung dieses Falles nicht zu befassen, da für hinreichend kleine Werte des Elektronenabstandes das innere Feld beliebig überwiegt.

Kehren wir nun wieder zu der Wechselwirkung von zwei bewegten Elektronen zurück, so ist zu bedenken, daß neben der bisher betrachteten magnetostatischen Wechselwirkung auch eine Wirkung des magnetischen Feldes eines jeden Elektrons auf die Ladung des anderen [also in Analogie mit dem ersten Gliede der Formel (30)] anzunehmen ist. Wir wollen voraussetzen, daß — wiederum für sehr kleine Werte von r — eine solche Wechselwirkung neben der magnetostatischen vernachlässigt werden kann.

Für die Abhängigkeit des Feldes $\mathfrak{H}_{12}^{\alpha_1}$ vom Abstand legt die Vorstellung eines Dipols die Proportionalität mit r^{-3} nahe; ein solcher Ansatz führt aber zu mathematischen Schwierigkeiten. Wir wollen darum, lediglich aus Gründen mathematischer Zweckmäßigkeit,

$$\mathfrak{H}_{12}^{\alpha_1} = \frac{\mathfrak{h}_{12}(\vartheta)}{r^2} \tag{42}$$

setzen und hinterher untersuchen, wie das Ergebnis dadurch beeinflußt wird.

Fassen wir unsere bisherigen Annahmen zusammen, so soll unsere Potentialfunktion also die Form

$$V = f_1(r) + \frac{f_2(\vartheta)}{r^2} + \mu_0 \frac{(\Im\, \mathfrak{h}_{12}(\vartheta))}{r^2} \tag{43}$$

haben; die z-Richtung fällt jetzt wieder mit der Richtung des äußeren Magnetfeldes zusammen, das selbst nicht mehr explizit auftritt, und ϑ ist gegen die z-Richtung gezählt. Für alle Potentiale von der Form (43) läßt sich in dem System von Differentialgleichung (28) die Separation durchführen, indem man von den vier Funktionen ψ den Bestandteil $e^{\pm im\varphi} \cdot R(r)$ abspaltet; will man aber die Bevorzugung der antisymmetrischen Lösung erzwingen, so muß wiederum eine passende Singularität in der Abhängigkeit von ϑ zum Ausdruck gebracht werden.

In Analogie mit dem Früheren setzen wir

$$f_1 = \frac{e^2}{r}, \quad f_2 = \frac{c_1}{\cos^2\vartheta}, \quad (\mathfrak{h}_{12})_x = (\mathfrak{h}_{12})_y = 0, \quad (\mathfrak{h}_{12})_z = \frac{c_2}{\cos^2\vartheta}, \tag{44}$$

wobei c_1 und c_2 Konstante bedeuten, über die noch zu verfügen sein wird. Die Annahmen über $\mathfrak{h}_{12}$ besagen, daß (in unmittelbarer Nachbarschaft von $r = 0$) diejenige Komponente des inneren Feldes, die dem äußeren Felde parallel ist, stark überwiegt und außerdem in der Ebene $\vartheta = \pi/2$ singulär wird. Das Glied f_1 kann natürlich für kleine r gestrichen werden; wir lassen es stehen, damit das betrachtete V für große r in den richtigen Wert einmündet†.

Das Wechselwirkungspotential, das wir nunmehr endgültig betrachten, ist also durch

$$V = \frac{e^2}{r} + \frac{1}{r^2 \cos^2 \vartheta} (c_1 + c_2 \mu_0 \mathfrak{S}_z) \tag{45}$$

gegeben. Von dem formalen Standpunkt aus, den wir in dieser Untersuchung einnehmen, ist dieses V als gegeben anzusehen, ohne Rücksicht auf die heuristischen Gesichtspunkte, die zu seiner Aufstellung geführt haben, und auch ohne Rücksicht auf irgendwelche modellmäßigen Vorstellungen.

Das System unserer Differentialgleichungen lautet nunmehr, wenn unter Δ^* die Δ-Operation in Polarkoordinaten verstanden wird, und wenn die Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{4\pi^2 m_0}{h^2} E, & B &= \frac{2\pi^2 m_0 e^2}{h^2}, \\ C_1 &= \frac{4\pi^2 m_0 c_1}{h^2}, & C_2 &= \frac{4\pi^2 m_0 \mu_0 c_2}{h^2} \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

eingeführt werden, folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} \Delta^* \psi_1 + \left\{A - \frac{2B}{r}\right\} \psi_1 - \frac{1}{r^2 \cos^2 \vartheta} \{C_1 \psi_1 + C_2 \psi_3\} &= 0, \\ \Delta^* \psi_2 + \left\{A - \frac{2B}{r}\right\} \psi_2 - \frac{1}{r^2 \cos^2 \vartheta} \{C_1 \psi_2 - C_2 \psi_4\} &= 0, \\ \Delta^* \psi_3 + \left\{A - \frac{2B}{r}\right\} \psi_3 - \frac{1}{r^2 \cos^2 \vartheta} \{C_1 \psi_3 + C_2 \psi_1\} &= 0, \\ \Delta^* \psi_4 + \left\{A - \frac{2B}{r}\right\} \psi_4 - \frac{1}{r^2 \cos^2 \vartheta} \{C_1 \psi_4 - C_2 \psi_2\} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Durch den Ansatz

$$\psi_1 = \psi_3, \quad \psi_2 = \psi_4$$

† Das Verhalten der ψ_k für „mittlere" Werte von r ist für die Auswahlregeln ohne Bedeutung, und für hinreichend große Werte von r gilt jedenfalls die Coulombsche Abstoßung.

reduzieren sich die vier Gleichungen (47) auf zwei†.

$$\Delta^* \psi_1 + \left\{A - \frac{2B}{r} - \frac{1}{r^2 \cos^2 \vartheta}(C_1 + C_2)\right\} \psi_1 = 0, \tag{48a}$$

$$\Delta^* \psi_2 + \left\{A - \frac{2B}{r} - \frac{1}{r^2 \cos^2 \vartheta}(C_1 - C_2)\right\} \psi_2 = 0. \tag{48b}$$

Wir behandeln beide zugleich, indem wir setzen:

$$\psi_j = R_j(r) \cdot \Theta_j(\vartheta) \cdot e^{\pm i m_j \varphi}, \qquad j = 1, 2: \tag{49}$$

so ergibt sich für den radialen Bestandteil die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 R_j}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_j}{dr} + \left\{A - \frac{2B}{r} - \frac{\Lambda_j}{r^2}\right\} R_j = 0 \tag{50}$$

und für Θ_j

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) + \left\{\Lambda_j - \frac{m_j^2}{\sin^2\vartheta} - \frac{C_1 \pm C_2}{\cos^2\vartheta}\right\}\Theta_j = 0; \tag{51}$$

Λ_j ist die Separationskonstante.

Damit haben wir unsere frühere Gleichung (19) mit der speziellen Bedeutung (23) formal wiedergewonnen. Die weitere Rechnung verläuft also wie auf S. 757 ff. und wir schließen, daß bei $\cos\vartheta = \pi/2$ die Lösung von Θ_1 zu den beiden Exponenten

$$\gamma_{1,2} = \tfrac{1}{2} \pm \sqrt{\tfrac{1}{4} + C_1 + C_2} \tag{52}$$

und die Lösung von Θ_2 zu den Exponenten

$$\gamma_{3,4} = \tfrac{1}{2} \pm \sqrt{\tfrac{1}{4} + C_1 - C_2} \tag{53}$$

gehört.

Verfügen wir jetzt noch so, daß

$$C_1 = C_2^2, \qquad C_2 > 0 \tag{54}$$

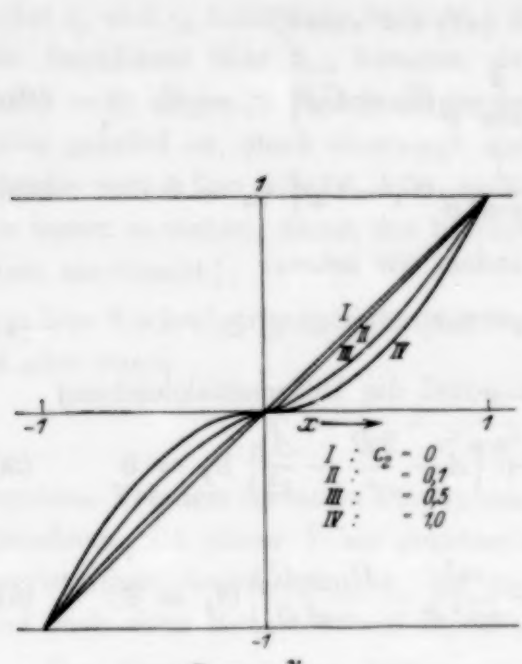
sein soll, so wird

$$\gamma_1 = 1 + C_2, \quad \gamma_2 = -C_2, \quad \gamma_3 = 1 - C_2, \quad \gamma_4 = C_2. \tag{55}$$

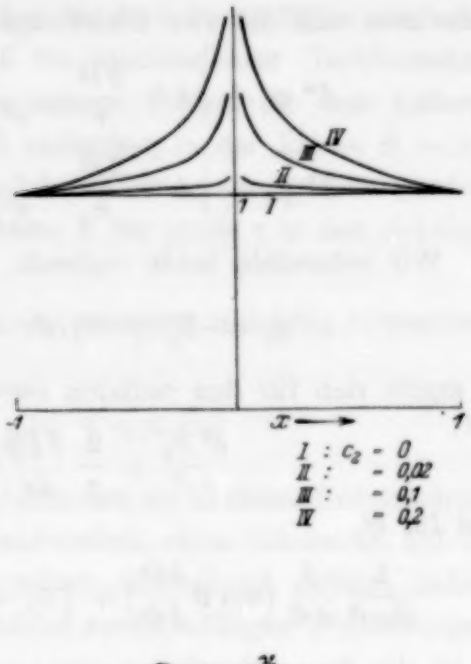
Daraus erkennt man, daß für Θ_1 diejenigen Lösungen singulär werden, die sich stetig an Kugelflächenfunktionen gerader Ordnung anschließen, und zwar für alle $C_2 > 0$, während umgekehrt bei Θ_2 diese Lösungen regulär bleiben und diejenigen ausscheiden, die sich an die ungeraden Kugelflächenfunktionen anschließen, sofern nur $C_2 > 1$ ist.

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse sind in der Fig. 1 die an P_0 und P_1 sich anschließenden „gestörten" Eigenfunktionen für einige Werte

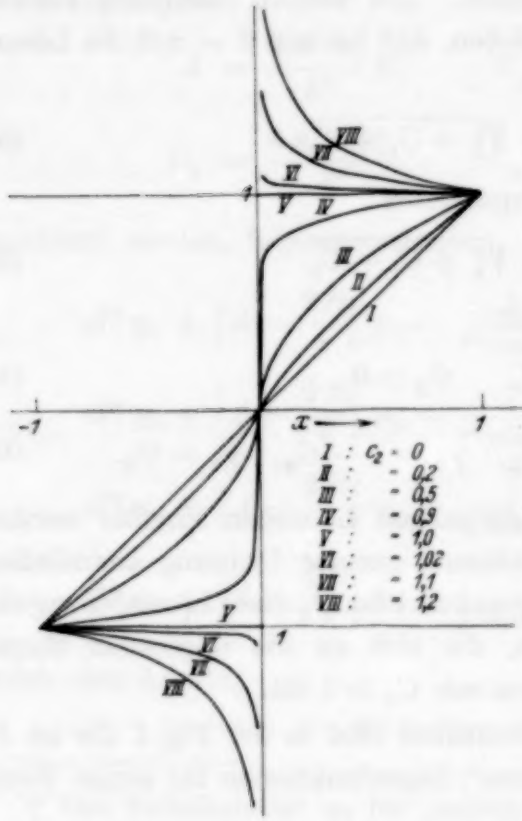
† Der Ansatz $\psi_1 = -\psi_3$, $\psi_2 = -\psi_4$ ist wiederum unzulässig; man vgl. S. 762, Anmerkung.



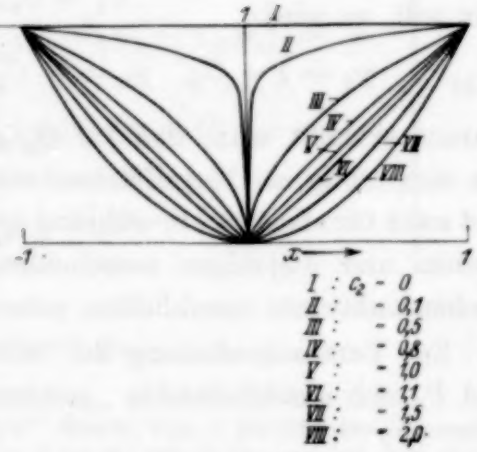
$\Theta_1 = a_1 x^{\gamma_1}$



$\Theta_1 = a_2 x^{\gamma_2}$



$\Theta_2 = a_3 x^{\gamma_3}$



$\Theta_2 = a_4 x^{\gamma_4}$

Fig. 1.

des Parameters C_2 gezeichnet. Als unabhängige Variable ist $x = \cos\vartheta$ gewählt, und der Symmetriecharakter der Funktionen ist durch die Forderung festgelegt, daß sie mit verschwindendem C_2 stetig in die ungestörten Funktionen übergehen. Außerdem sind sie numerisch (durch einen Faktor a_k) so normiert, daß sie für $x = 1$ wie das entsprechende Legendresche Polynom den Wert 1 annehmen. Man erkennt aus den Figuren, daß bei Θ_1 die gerade Funktion unstetig wird (für alle positiven Werte von C_2), bei Θ_2 dagegen die ungerade Funktion (für $C_2 > 1$).

Machen wir also jetzt die letzte Annahme

$$C_2 > 1^*, \tag{56}$$

so schließen sich die zulässigen Lösungen von $\psi_{\alpha_1\alpha_2} = \psi_{\beta_1\beta_2}$ an ψ-Funktionen des ungestörten Problems an, die ungeraden Funktionen der Koordinaten sind, und die zulässigen Lösungen von $\psi_{\alpha_1\beta_2} = -\psi_{\beta_1\alpha_2}$ an gerade ungestörte ψ-Funktionen. Führen wir nun wiederum die Zusatzforderung ein, daß sich die Lösungen des gestörten Problems *stetig* an die Lösungen des ungestörten Problems anschließen sollen (siehe S. 752), so sind die dann zulässigen Lösungen insgesamt antisymmetrisch, und es gelten die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\alpha_1\alpha_2}(x_1, x_2) &= -\psi_{\alpha_1\alpha_2}(x_2, x_1), \quad \psi_{\beta_1\beta_2}(x_1, x_2) = -\psi_{\beta_1\beta_2}(x_2, x_1), \\ \psi_{\alpha_1\beta_2}(x_1, x_2) &= -\psi_{\beta_1\alpha_2}(x_2, x_1), \quad \psi_{\beta_1\alpha_2}(x_1, x_2) = -\psi_{\alpha_1\beta_2}(x_2, x_1); \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

dabei steht x_k als Repräsentant der drei Koordinaten des k-ten Elektrons.

Handelt es sich um ein Mehrelektronenproblem, so muß unter den gleichen Forderungen die Gesamtlösung in dem gleichen Sinne bezüglich der Koordinaten und Achsenrichtungen aller Elektronen antisymmetrisch

---

* Über den physikalischen Inhalt unseres Potentialansatzes (45), zusammen mit den Festsetzungen (54) und (56), ist folgendes zu bemerken. Mit der ursprünglichen Vorstellung eines Dipols, wie sie für größere Entfernungen brauchbar ist, hat dieses Potential nichts mehr zu tun. Auch die Trennung des Potentials in einen elektrischen und einen magnetischen Bestandteil dürfte keinen Sinn mehr haben. Man wird vielmehr unsere Annahmen am einfachsten folgendermaßen beschreiben: für sehr kleine Werte von r besteht zwischen zwei Elektronen ein *Abstoßungspotential*, das proportional $(r \cdot \cos\vartheta)^{-2}$ ist. Sein Koeffizient ist bei paralleler Achsenstellung $(C_2^2 + C_2)$ in gesetzmäßiger Weise *größer* als bei antiparalleler Achsenstellung $(C_2^2 - C_2)$. Wollte man versuchen, mit einem solchen Potential eine modellmäßige Vorstellung zu verknüpfen, so würde man zu dem Bilde eines sehr *flachen* Elektrons geführt werden. Zwei parallele geladene Kreisscheiben stoßen sich für sehr kleine Abstände ihrer Mittelpunkte mit einer Kraft ab, die angenähert $\sim (r\cos\vartheta)^{-1}$ ist, und zwei magnetische Doppelblätter haben unter gleichen Umständen ein Wechselwirkungspotential $\sim (r\cos\vartheta)^{-2}$.

sein, wenn das Wechselwirkungspotential für je zwei Elektronen ein Glied von der Form (45) mit den Zusatzbedingungen (54) und (56) enthält.

Es sei noch erwähnt, daß die Eigenwerte Λ_k gemäß (27) stets von der Form $t\,(t+1)$ sind, nur ist t im allgemeinen nicht ganzzahlig. Dadurch wird aber die Behandlung von (50) in keiner Weise beeinflußt, wovon man sich im Anschluß an Schrödingers erste Abhandlung* leicht überzeugen kann; es ergeben sich „Hyperbelbahnen" für alle positiven Werte von E, und es gibt gar keine zulässigen Lösungen für $E < 0$.

Überblicken wir nun noch einmal die Annahmen, die wir der Reihe nach einführen mußten, so erscheint es — von allen anderen künstlichen Festsetzungen abgesehen — am auffälligsten, daß die geraden Lösungen von ψ_1 schon für beliebig kleine Werte von C_2 ausscheiden, die ungeraden Werte von ψ_2 aber erst für Werte von C_2, die einen gewissen numerischen Betrag, nämlich 1 übersteigen. Hierin möchten wir eine Folge unserer, vermutlich falschen, Annahme über die Abhängigkeit des inneren Feldes $\mathfrak{H}_{12}^{a_1}$ vom Abstand erblicken und glauben, das auf folgende Weise plausibel machen zu können.

Um den Einfluß der Singularitäten an der Stelle $r = 0$ auf die Natur der Lösungen an dieser Stelle zu ermitteln, braucht man nach allgemeinen funktionentheoretischen Prinzipien nur die Nachbarschaft von $r = 0$ zu untersuchen. Nun hängt aber nach den Betrachtungen auf S. 756 die uns hier interessierende Unterscheidung nach Symmetrieverhältnissen gar nicht von r, sondern nur von ϑ — allerdings in der unmittelbaren Nachbarschaft von $r = 0$ — ab. Man kann also noch einen Schritt weiter gehen und braucht die Lösung nur auf einer sehr kleinen Kugel mit dem Punkt $r = 0$ als Mittelpunkt zu studieren; das bedeutet aber, daß man r in den Differentialgleichungen den konstanten, sehr kleinen Wert r_0 erteilt und alle Differentialquotienten nach r streicht. — Behandelt man nun unsere Gleichungen (47) in dieser Form, nachdem man das r^2 im Nenner vor der letzten Klammer in r_0^3 geändert hat, so gelangt man zu derselben Gleichung (51), wenn man nur $(C_1 \pm C_2)$ durch $(C_1 \pm C_2)/r_0$ ersetzt. Fordert man nun an Stelle von (54) die Beziehung

$$C_1 = \frac{C_2^2}{r_0}, \tag{54a}$$

so bleiben auch die weiteren Folgerungen (55) gültig, wenn man nur überall C_2/r_0 statt C_2 schreibt; die kritische Grenze liegt jetzt bei $C_2/r_0 > 1$, d. h. bei beliebig kleinen Werten von C_2. Durch diese Betrachtung wird es

* E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik 1927, S. 1.

wahrscheinlich, daß unsere Resultate bezüglich der Auswahl der Lösungen erhalten bleiben, und zwar für beliebig kleine positive Werte von C_2, wenn man $\mathfrak{H}_{12}^{a_1}$ proportional r^{-3} ansetzt und — wegen (54a) — ein passend gewähltes Glied von der Ordnung r^{-4} hinzufügt. Wir halten es darum auch für unzulässig, irgendwelche quantitativen Folgerungen aus der oben geforderten Ungleichung $C_2 > 1$ zu ziehen.

Überhaupt möchten wir nochmals den formalen und qualitativen Charakter unserer Überlegungen betonen, bei denen wir uns vorwiegend von dem Gesichtspunkt mathematischer Einfachheit leiten ließen. Wir glauben keineswegs, eine befriedigende Ableitung des verallgemeinerten Pauliverbots gegeben zu haben, wohl aber zeigen unsere Rechnungen unzweideutig, daß sich überhaupt Wechselwirkungspotentiale angeben lassen, die eine Auswahl der Lösungen in dem geforderten Sinne zur Folge haben, teils mit, teils ohne die auf S. 752 ausgesprochene Zusatzforderung.

Zusatz bei der Korrektur. Auch bei dem zuletzt behandelten Beispiel der Wechselwirkung zweier Elektronen mit Spin kommt man *ohne* die zusätzliche Stetigkeitsforderung aus, wenn man in das Wechselwirkungspotential Differentialoperatoren aufnimmt, wie durch das Potential (30) nahegelegt wird. Ersetzt man z. B. (45) durch

$$V = \frac{e^2}{r} + \frac{1}{r^2} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{c_1}{|x|} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{c_1}{|x|} + \frac{c_2}{x}\frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{c_1}{|x|} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{c_1}{|x|} + \frac{c_2}{x}\frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad (45\,a)$$

wobei $\cos\vartheta = x$ gesetzt ist, so läßt sich die Rechnung genau wie im Anschluß an (45) durchführen. Verfügt man dann bei beliebigem c_1 so über die Konstante c_2, daß $4\pi^2 m_0 c_2/h^2 = -2$ wird, so gehören die Lösungen von Θ_1 zu den Exponenten 1 und 0 und die Lösungen von Θ_2 zu den Exponenten 0 und -1. Daher scheiden die geraden Lösungen von Θ_1 und die ungeraden Lösungen von Θ_2 aus, und es bleiben nur antisymmetrische Lösungen des Gesamtproblems übrig.

Gießen, November 1930.

Welchen Forderungen muß die Schrödingersche ψ-Funktion genügen?

Von **George Jaffé** in Gießen.

(Eingegangen am 18. November 1930.)

Aus physikalischen Überlegungen werden die Beschränkungen abgeleitet, denen die ψ-Funktion zu genügen hat. Die Definiertheit der Quantenzustände mit der magnetischen Quantenzahl Null hat die Forderung der Endlichkeit von ψ zur Folge, und aus der Erhaltung der Teilchenzahl ergibt sich die Forderung der Stetigkeit von ψ und seiner ersten Differentialquotienten. An einem Beispiel aus der Quantentheorie des Atomzerfalls wird gezeigt, daß unter Umständen singuläre Lösungen physikalisch sinnvoll sein können.

Im Verlauf der vorstehenden Untersuchung über die Lösungen der Schrödingergleichung bei singulären Wechselwirkungspotentialen wurde die in der Überschrift genannte Frage aufgeworfen, weil die diesbezüglichen Angaben, die man in der Literatur findet, sich zum Teil widersprechen. Während Schrödinger anfangs die Forderung der Eindeutigkeit, Endlichkeit und Stetigkeit im ganzen Konfigurationsraum gestellt hat*, ist man später teils hinter dieser Forderung zurückgeblieben, teils über sie hinausgegangen. Bei der relativistischen Behandlung des Keplerproblems, sowohl nach der Schrödingerschen wie nach der Diracschen Theorie, ergaben sich für den Grundzustand Singularitäten, über die man sich aber mit dem Hinweis auf die quadratische Integrierbarkeit hinwegsetzte**. In einer anderen Gruppe von Untersuchungen, die Potentialsprünge und Potentialschwellen zum Gegenstand haben, wird von allen Autoren außer der Endlichkeit die Stetigkeit von ψ und des ersten Differentialquotienten normal zu den Grenzebenen gefordert***.

Es ist einleuchtend, daß die Bedingungen, denen ψ zu genügen hat, für alle Anwendungsgebiete in gleicher Weise festgelegt werden müssen;

---

* E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig 1927, S. 39. In der ersten Abhandlung (ebenda S. 2) werden sogar „reelle, im ganzen Konfigurationenraum eindeutige endliche und zweimal stetig differenzierbare Funktionen ψ" gesucht, doch ist von so weitgehenden Forderungen unseres Wissens nie wieder die Rede gewesen.

** Man vgl. etwa V. Fock, ZS. f. Phys. **38**, 242, 1926; W. Gordon, ebenda **48**, 11, 1928; ferner A. Sommerfeld, Ergänzungsband S. 132 ff., 334 ff.; J. Frenkel, Wellenmechanik S. 282 ff.

*** Man vgl. z. B. H. Faxén u. J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1927; L. Nordheim, ebenda **46**, 833, 1928; R. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 173, 1928; G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.

ebenso einleuchtend erscheint es uns aber, daß dafür nicht mathematische, sondern physikalische Gesichtspunkte maßgebend sein müssen, d. h. man hat auf die physikalische Bedeutung des Feldskalars zurückzugehen. Im folgenden sollen einige einfache in dieser Richtung liegende Überlegungen mitgeteilt werden.

Zunächst muß notwendigerweise die Norm $\psi\bar{\psi}$ wegen ihrer physikalischen Bedeutung als Ladungs- oder Wahrscheinlichkeitsdichte über den ganzen Koordinatenbereich hin integrabel sein. Es ist aber leicht einzusehen, daß man sich mit dieser Forderung der quadratischen Integrierbarkeit *nicht* begnügen darf; denn sonst würden z. B. außer den Legendreschen Polynomen zonale Kugelflächenfunktionen P_r mit beliebigem nichtganzzahligen Index r zulässig sein, da sie nur logarithmisch unendlich werden*. Physikalisch würde das aber bedeuten, daß alle Quantenzustände mit der magnetischen Quantenzahl Null zu einem kontinuierlichen Spektrum auseinandergezogen werden, was natürlich ganz unzulässig ist. Wir stellen also mit Schrödinger „die für eine physikalische Größe beinahe selbstverständliche Anforderung an die Funktion ψ: dieselbe soll im ganzen Konfigurationenraum eindeutig endlich und stetig sein"**. Wenn diese Forderung noch in der Diracschen Theorie verletzt wird, so sehen wir darin mit Darwin*** einen Makel der Theorie****.

Weitere Beschränkungen fließen aus der physikalischen Bedeutung des Ausdrucks

$$S = \frac{e}{m_0}\,\frac{h}{4\pi i}\,(\psi\,\mathrm{grad}\,\bar{\psi} - \bar{\psi}\,\mathrm{grad}\,\psi) \qquad (1)$$

* Das folgt ohne weiteres aus der bei R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik Bd. I, S. 259, 1924, gegebenen Abschätzung.

** E. Schrödinger, a. a. O. S. 39.

*** C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.

**** Formal läßt sich das Unendlichwerden folgendermaßen vermeiden. Nach der iterierten Diracschen Gleichung verhält sich das Elektron so, als ob es ein reelles magnetisches und ein imaginäres elektrisches Moment hätte. Erteilt man demgemäß auch dem Kern ein imaginäres elektrisches Moment und setzt für das Potential in erster Annäherung (d. h. unter Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit)

$$\Phi = -\frac{\alpha h}{r} - i\frac{\gamma h}{r^2},$$

so lassen sich die Lösungen der radialen Eigenfunktionen in der Umgebung von $r = 0$ in der Form $e^{\mp \gamma/r} \cdot r^{\pm \alpha - 1} \cdot P(r)$ darstellen, wo $P(r)$ gewöhnliche Potenzreihen sind. Das obere Vorzeichen entspricht zulässigen Lösungen. Wir gehen nicht näher darauf ein, weil die Vorstellung eines imaginären Zusatzgliedes zum Potential zu ungewohnt ist, wenn es auch — entsprechend der iterierten Diracschen Gleichung — der inadäquate Ausdruck von reellen Relativitätseinflüssen sein mag.

als Ladungs- oder Wahrscheinlichkeitsstrom. Es muß nämlich gefordert werden, daß kein Punkt und kein Flächenstück im Felde Sitz einer Quelle von endlicher Ergiebigkeit für diesen Stromvektor ist, weil sonst die Gesamtladung bzw. Teilchenzahl nicht erhalten bleibt.

Als Beispiel betrachten wir zunächst den von Gamow* behandelten Fall einer Doppelpotentialschwelle**; wir bedienen uns aber der durchsichtigeren Formeln v. Laues***. Es handelt sich also um ebene ψ-Wellen, die in der $\pm q$-Richtung fortschreiten. Die beiden symmetrischen Potentialschwellen mit dem konstanten Potentialwert U' mögen sich von $q = \pm q_0$ bis $q = \pm (q_0 + l)$ erstrecken; in den anderen q-Bereichen sei das Potential Null. Dann sind sechs Intervalle zu unterscheiden, und wir betrachten die durch Spiegelung an der Ebene $q = 0$ entstandene symmetrische Lösung

$$\left.\begin{array}{lll}
\psi_{\mathrm{I}} = A\, e^{ikq}, & & -\infty < q \leqq -(q_0 + l), \\
\psi_{\mathrm{II}} = B_+ e^{k'q} + B_- e^{-k'q}, & & -(q_0 + l) \leqq q \leqq -q_0, \\
\psi_{\mathrm{III}} = C_+ e^{ikq} + C_- e^{-ikq}, & & -q_0 \leqq q \leqq 0, \\
\psi_{\mathrm{III}'} = C_+ e^{-ikq} + C_- e^{ikq}, & & 0 \leqq q \leqq q_0, \\
\psi_{\mathrm{II}'} = B_+ e^{-k'q} + B_- e^{k'q}, & & q_0 \leqq q \leqq q_0 + l, \\
\psi_{\mathrm{I}'} = A\, e^{-ikq}, & & q_0 + l \leqq q < \infty.
\end{array}\right\} \quad (2)$$

Dabei haben k und k' die Bedeutung

$$k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}, \qquad k' = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(U' - E)}$$

(E = Energieparameter), und die Konstanten B_+, B_-, C_+, C_-, die im allgemeinen komplex sind, drücken sich alle durch A aus****.

Die durch (2) dargestellte Funktion ist durchweg stetig; trotzdem ist die Lösung nicht zulässig, weil der erste Differentialquotient (wegen $|C_+| > |C_-|$) bei $q = 0$ unstetig ist. Der physikalische Grund aber für die Unzulässigkeit liegt darin, daß die Ebene $q = 0$ Flächenquelle eines Stroms von der Dichte

$$S = e\sqrt{\frac{2E}{m}}\,(|C_+|^2 - |C_-|^2) \qquad (3)$$

ist, wie man leicht nachrechnet, wenn man die Differenz des Stromes von der Ebene $q = 0$ aus nach rechts und nach links bildet.

---

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.

** Wir könnten ebensogut die Lösung von Th. Sexl (ZS. f. Phys. **54**, 445, 1929; **56**, 62, 1929) der Betrachtung zugrunde legen.

*** M. v. Laue, ZS. f. Phys. **52**, 726, 1929.

**** M. v. Laue, a. a. O. Formeln (5) bis (7).

Dieses Beispiel zeigt außerdem — und darum haben wir es gewählt —, daß in der Wellenmechanik, wie in anderen Zweigen der theoretischen Physik, unter Umständen Singularitäten zugelassen werden dürfen, wenn dadurch ein physikalischer Tatbestand passend idealisiert wird. So kann man die Lösung (2) als eindimensionale Abbildung für den folgenden stationären Vorgang auffassen: eine Gesamtheit von radioaktiven Atomen zerfällt, ihre Gesamtzahl wird aber — etwa durch Nachbildung aus der Muttersubstanz — konstant gehalten. Die Singularität bei $q = 0$ repräsentiert dann einfach den Ersatz der zerfallenden Atome, genau wie in der Theorie der Wärmeleitung Wärmequellen, oder in der Optik Lichtquellen durch Singularitäten symbolisiert werden.

Diese Auffassung hat den Vorteil, daß man wenigstens für einen ganz bestimmten Anfangszustand die Zerfallskonstante *exakt* berechnen kann. Bei dem stationären Zustand (2) beträgt der Verlust an Ladung pro Zeiteinheit

$$V = 2\left[\frac{e}{m}\,\frac{h}{4\pi i}\left(\psi\frac{d\bar{\psi}}{dq} - \bar{\psi}\frac{d\psi}{dq}\right)\right]_{q\,=\,q_0\,+\,l}, \tag{4}$$

während die insgesamt vorhandene Ladungsmenge durch

$$L = e\int\limits_{-(q_0\,+\,l)}^{+(q_0\,+\,l)} \psi\,\bar{\psi}\,dq \tag{5}$$

gegeben ist. Die Zerfallskonstante wird also

$$\lambda = \frac{V}{L}. \tag{6}$$

Das ist genau die von Gamow gegebene, wiederholt beanstandete Formel, die demnach durch unsere Betrachtung für einen ganz bestimmten Fall gerechtfertigt wird. Denn man sieht ohne weiteres ein, und es läßt sich auch leicht beweisen, daß unser λ gerade diejenige Zerfallskonstante wiedergibt, die — im Sinne der strengen Betrachtungen v. Laues* — dem Zerfall aus dem Zustand (2) als Anfangszustand entspricht**. Diese Ableitungsweise hat auch vor der Näherungsbetrachtung v. Laues*** den Vorteil, daß sie auch noch gilt, wenn der Abstand $2\,q_0$ beliebig (im Verhältnis zur de Broglie-Wellenlänge) ist, und daß sie sich ohne weiteres auf dreidimensionale Modelle übertragen läßt****.

---

* M. v. Laue, a. a. O. § 5.

** Daß dieser Anfangszustand selbst eine Singularität enthält, ist ohne Bedeutung.

*** M. v. Laue, a. a. O. § 4.

**** Der Unterschied besteht dann nur darin, daß die Dichte $\psi\,\bar{\psi}$ Funktion des Radius wird, und daß ψ selbst bei $r = 0$ eine Singularität erhält.

Für das eben behandelte Beispiel ist es kennzeichnend, daß jede Eigenfunktion mit endlicher Flächendivergenz an der singulären Ebene verbunden ist. Es kann aber auch der Fall eintreten, daß eine Singularität sich gewissermaßen physikalisch erst offenbart, wenn mehrere Eigenfunktionen angeregt sind. Bedeute etwa $U_n(q)$ eine ungerade Lösung des linearen Oszillatorproblems, so wollen wir die Lösung

$$\left.\begin{aligned} \psi_n(q) &= \quad U_n(q) \text{ für } q \gtrless 0, \\ \psi_n(q) &= -U_n(q) \quad \text{„ } q \lesseqgtr 0 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

betrachten. Ihr erster Differentialquotient ist bei $q = 0$ unstetig; trotzdem ist keine Flächendivergenz des Stromes vorhanden, weil bei konservativen Systemen die Stromkomponenten überhaupt verschwinden, wenn nur eine Eigenschwingung erregt ist*. Besteht aber ψ aus der Superposition von (7) mit einer zweiten regulären Lösung $\psi_m(q)$, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß nunmehr das Element der Strommatrix

$$S_{n\,m} = \frac{e}{m_0}\,\frac{h}{4\pi i}\,(\psi_n \operatorname{grad} \bar{\psi}_m - \bar{\psi}_m \operatorname{grad} \psi_n) \tag{8}$$

Flächendivergenz aufweist.

Dieser Fall tritt offenbar immer dann ein, wenn an irgendwelchen Unstetigkeitsflächen eine Eigenfunktion oder ihr normaler Differentialquotient unstetig wird. Die im Anschluß an (1) ausgesprochene Forderung ist demgemäß so zu verstehen, daß die gesamte Strommatrix endliche räumliche Divergenz aufweisen muß. Aus der Forderung der Stetigkeit von ψ längs aller Trennungsflächen folgt dann auch, daß die tangentiellen ersten Differentialquotienten stetig sein müssen.

Wir fassen unsere Überlegungen dahin zusammen, daß die Funktion ψ endlich, eindeutig und stetig und daß ihre ersten Differentialquotienten stetig sein müssen**. Außerdem müssen natürlich, von singulären Gebieten abgesehen, auch die zweiten Differentialquotienten existieren, weil sonst die Schrödingergleichung keinen Sinn hätte; stetig brauchen sie nicht zu sein, weil das Potential Sprünge erleiden kann.

Gießen, November 1930.

---

* E. Schrödinger, a. a. O. S. 168.

** In der Diracschen Theorie brauchen an die ersten Differentialquotienten keine Forderungen gestellt zu werden, da der Strom durch die vier ψ-Funktionen selbst ausgedrückt wird.

Die Dispersion von KBr-Kristallen im Ultraroten.

Von **E. Gundelach** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Oktober 1930.)

Die Ergebnisse der Arbeit sind im letzten Absatz von § 1 zusammengefaßt. Außer dem dort genannten enthält die Arbeit noch Angaben über die Konstruktion der benutzten Spektrographen, des Radiomikrometers und des Interferometers.

§ 1. Aufgabe. Hilsch und Pohl* haben kürzlich aus der Mehrzahl der Alkalihalogenide Kristallschichten winziger Dicke herstellen und mit ihrer Hilfe die ersten ultravioletten Dispersionsfrequenzen dieser einfachsten Ionengitter durch direkte lichtelektrische Absorptionsmessungen bestimmen können. Diese Messungen müssen zur vollständigen optischen Kennzeichnung dieser Kristalle in zweifacher Richtung ergänzt werden. 1. Durch Bestimmung der Absolutwerte der Absorptionskonstanten und des Reflexionsvermögens im Absorptionsgebiet, und 2. durch Bestimmung des Brechungsindex in dem ganzen, heute zugänglichen Spektralbereich. Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag für die zweite Aufgabe.

Für zwei der Alkalihalogenide, nämlich NaCl und KCl ist der Verlauf des Brechungsindex durch Untersuchungen von Martens**, Paschen*** und Rubens**** bereits für den weiten Bereich vom Schumanngebiet bis zu 22,5 μ bekannt. Für die übrigen Alkalihalogenide kennt man nur erheblich kürzere Stücke der Dispersionskurve; am weitesten reichen die von Gyulai† an (KBr, NaBr, KJ, RbCl, LiF) ausgeführten Messungen. Sie umfassen den sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich bis zum Einsatz der Absorption. Angesichts dieser Sachlage lag es am nächsten, die wertvollen Präzisionsmessungen von Martens, Paschen und Rubens an NaCl und KCl durch Messung der Brechungsindizes im ultravioletten Absorptionsgebiet zu ergänzen. Doch sind derartige Messungen nicht einfach, da sie ganz im Vakuum ausgeführt werden müssen. Günstiger liegen jedoch für diesen Teil der Aufgabe KBr und KJ. Infolgedessen habe ich es zunächst unternommen, am KBr Gyulais Messungen zu erweitern, und die Brechungsindizes des KBr bis ans Gebiet der Reststrahlen zu be-

* R. Hilsch u. R. V. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 817, 1930.
** F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**, 619, 1901.
*** F. Paschen, ebenda **26**, 120, 1909.
**** H. Rubens u. A. Trowbridge, Wiedemanns Ann. **60**, 733, 1897.
† Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **46**, 84, 1927.

stimmen. Gleichzeitig dienten diese Messungen noch einem praktischen Zweck. KBr-Prismen können neuerdings im Institut in erheblicher Größe (z. B. 60°. 8 . 10 cm² Seitenfläche) hergestellt werden. Kennt man den ultraroten Dispersionsverlauf des KBr, so hat man für Prismenspektralapparate im Ultrarot ein dem bisher benutzten KCl überlegenes Prismenmaterial.

Den Inhalt dieser Arbeit bilden also Messungen der Brechungsindizes des KBr von 0,8 bis 28,5 μ. Sie werden im Bereich von 0,8 bis 18 μ an die Präzisionsmessungen von Paschen an KCl angeschlossen; im Bereich von 18 bis 28,5 μ mit einem Luftplatteninterferometer ausgeführt. Das Ergebnis findet sich in Fig. 8 graphisch dargestellt.

§ 2. Die benutzten Ultrarotspektrographen sind in der Werkstatt des hiesigen Instituts gebaut worden. Ihre Optik besteht in Brillengläsern von 28 cm Brennweite und 4,5 cm Durchmesser. Der Prismentisch ist in der üblichen Weise mit Wadsworthspiegeln versehen. Die Spiegel* wurden, wie überhaupt alle verwendeten Spiegel, im Vakuum durch Verdampfen von Silber mit einer Silberoberfläche versehen. Zur Drehung des Prismentisches dient eine an einem Hebel von 150 mm angreifende Schraube von 0,5 mm Ganghöhe, deren Trommel in 100 Teile geteilt ist. Die Ablesegenauigkeit beträgt 7 Sekunden. Als Meßinstrument wurde anfangs ein Rubenssches Radiomikrometer (Juliussche Aufhängung, Skalenentfernung 3 m, $^1/_{10}$ mm Schätzung) älterer Bauart benutzt. Seine Schwingungsdauer betrug 16 Sekunden, beobachtet wurde nach dem Metronom der Endausschlag. Als Eintrittsfenster für die Strahlung diente eine gut polierte KBr-Platte. Diese hielt sich wochenlang ohne Heizung in gutem Zustande. Strahlungsquelle war ein Nernststift (1 Amp., 95 Volt, Akkumulatorenbatterie).

§ 3. Kontrolle der Anordnung. Zur Prüfung der Meßgenauigkeit wurde der Dispersionsverlauf eines NaCl-Prismas (natürlicher Kristall) mit dem eines KCl-Prismas (synthetischer Kristall) verglichen. Die Prismendaten waren:

	Höhe der brechenden Kante	Seitenlänge	Brechungswinkel
NaCl	4,5 cm	6 cm	60° 3′ 10″
KCl	4,5 „	7 „	60° 12′ 50″

Sodann wurde Spektrograph I mit dem NaCl-Prisma, Spektrograph II mit dem KCl-Prisma versehen. Das Beschlagen der Prismen wurde durch

* R. W. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 506, 1912, Nr. 9.

elektrische Heizung der Prismentische verhindert; die Prismentemperatur betrug 25° C. In bekannter Weise wurde für beide Spektrographen der Winkel der Minimalablenkung bestimmt und mittels der Beziehung $\sin \frac{\varphi}{2} = n \cdot \sin \alpha$ die Eichkurve berechnet. Die Brechungsindizes sind dem Lehrbuch der praktischen Physik von F. Kohlrausch, 14. Aufl., Tabelle 25,

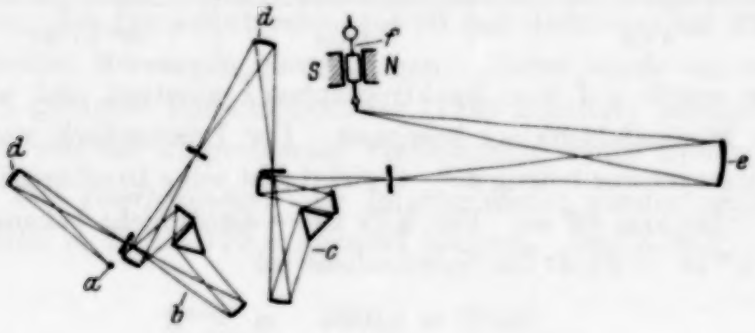


Fig. 1.

a Nernststift (1 Amp., 95 Volt, Akkumulatorenbatterie).
b Spektrometer mit NaCl-Prisma.
c Spektrometer mit KCl-Prisma.
d Hohlspiegel, 14 cm Brennweite, 4,5 cm Durchmesser.
e Hohlspiegel, 40 cm Brennweite, 10 cm Durchmesser.
f Radiomikrometer.

Leider standen nicht zwei spiegelbildlich-symmetrische Ultrarotspektrographen zur Verfügung. Mit ihrer Hilfe hätte man durch die gegenläufige Dispersion in den beiden Apparaten eine günstigere Energieverteilung im Austrittsspalt des zweiten Spektrographen erzielen können.

entnommen und auf eine Temperatur von 25° umgerechnet. Der Strahlengang ist aus Fig. 1 nebst Satzbeschriftung ersichtlich. Bei den Messungen wurde im ersten Spektrometer eine bekannte Wellenlänge eingestellt und dann mit der Trommel des zweiten Spektrometers der Höchstausschlag des Radiomikrometers herausgesucht. Aus derartigen Messungen wurden die in Tabelle 1 enthaltenen Werte gewonnen.

Tabelle 1.

λ in μ	Spaltweite	Einstellung I berechnet	Einstellung II berechnet	Einstellung I gefunden	Differenz in mm an der Welle	Abweichung in λ	Abweichung im Brechungsindex
2	0,2	11,87	11,90	11,89	— 0,01	0,05 μ	0,032
3		11,61	11,72	11,74	+ 0,02	0,1	0,033
5	0,4	10,97	11,36	11,38	+ 0,02	0,1	0,032
8		9,55	10,56	10,58	+ 0,02	0,06	0,032
10		8,21	9,82	9,85	+ 0,03	0,08	0,033
12,965	0,5	5,64	8,50	8,53	+ 0,03	0,06	0,034
14,143		4,41	7,81	7,84	+ 0,03	0,05	0,034

Gyulai hält seine Brechungsindizes bis auf eine Einheit der dritten Dezimale für richtig. Nach Tabelle 1, Spalte 8 liegen die Fehler meiner Messungen innerhalb der von Gyulai angegebenen Grenze.

§ 4. Vergleichsmessung zwischen KCl- *und* KBr-*Prismen.* Das von mir selbst hergestellte KBr-Prisma hatte folgende Abmessungen:

Höhe der brechenden Kante	Seitenlänge	Brechungswinkel
4 cm	6 cm	59° 25′ 30″

Das Prisma wurde auf dem Spektrographen I montiert und wieder der Winkel der Minimalablenkung bestimmt. Der Prismentisch war geheizt, die Prismentemperatur betrug 25°. Gyulai gibt seine Brechungsindizes für eine Temperatur von 48° an. Für KBr ist $-dn/dt$ nicht bekannt. Nach C. Pulfrich* ist $-dn/dt$ für Natriumlicht bei

$$\text{NaCl} = 0{,}0436$$

$$\text{KCl} = 0{,}0435.$$

Da die Temperaturkorrektion sich erst in der vierten Dezimale bemerkbar macht, wurde auch für KBr näherungsweise mit einem $-dn/dt = 0{,}0434$ gerechnet, einem Wert, der nahe bei dem des KCl liegt. Die Prüfung der damit berechneten Eichkurven fiel für alle von Gyulai im Sichtbaren gemessenen Punkte befriedigend aus. Die Anordnung beider Spektrographen war wieder gleich der in Fig. 1 beschriebenen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

λ in μ	Spaltweite	Winkeldifferenz	n	Ablesegenauigkeit in Trommelteilen des Spektrographen
0,768	—	28′ 53″	1,5492	± 2
0,982	—	43 10	1,5437	
1,179	—	49 23	1,5414	
1,768	—	56 06	1,5385	
2,357	0,2	1° 1 27	1,5367	± 1
3,536	—	1 5 28	1,5350	
4,714	—	1 8 50	1,5339	
5,893	0,3	1 12 23	1,5325	
8,250	—	1 21 55	1,5290	
10,018	0,4	1 31 08	1,5255	± 3
11,768	—	1 42 31	1,5209	
12,965	0,5	1 50 47	1,5177	
14,143	—	1 59 46	1,5146	
15,910	—	2 16	1,5080	± 4
18,100	0,6	2 41	1,4983	

* C. Pulfrich, Wiedemanns Ann. **45**. Tafel 8, Fig. 2, 1892.

Die Genauigkeit ist durch den Anschluß an die von Gyulai bei einer Temperatur von 48° ausgeführten Messungen bedingt und durch die 7″-Teilung meines Spektrometers begrenzt. Sie beträgt ± 1 Einheit in der dritten Dezimale.

Für $\lambda > 18\,\mu$ wird die Eigenabsorption des KCl beträchtlich. Rubens und Trowbridge* haben sie bei ihren Dispersionsmessungen durch Verwendung flacher 12°-Prismen herabgesetzt und sind dadurch bis $22.5\,\mu$ gekommen. Ich bin jedoch schon bei 18 und nicht erst bei $22\,\mu$ zu interferometrischen Messungen übergegangen. Dabei wurde ein neueres, von Muselius gebautes Radiomikrometer (1928 geliefert) benutzt, und zwar nach einer von mir ausprobierten Verbesserung seines Systems.

§ 5. Das Interferometer. Als Interferometer wurden anfänglich zwei KBr-Platten in 70 bis $170\,\mu$ Abstand benutzt. Die KBr-Platten zeigten

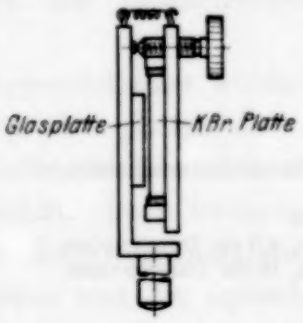


Fig. 2. KBr-Platte $5 \times 2 \times 0{,}5$ cm³.

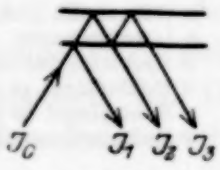


Fig. 3.

bei 5×5 cm² Fläche Durchwölbung in der Mitte gegenüber dem Rand um $1{,}5\,\mu$. Trotz ständiger Kontrolle mit Interferenzstreifen im Na-Licht konnte ich bei der Politur nicht unter diesen Fehler herunter kommen. Eine einmalige Präzisionspolitur durch eine erfahrene optische Firma kam nicht in Frage. Die Platten mußten nämlich zur Erzielung des günstigsten Reflexionsvermögens durchlässig versilbert werden. Diese Versilberung mußte häufig erneuert werden und verlangte jedesmal mehrfaches Probieren auf neuen Polituren.

Die bei der Politur verbleibende Durchwölbung von $1{,}5\,\mu$ beeinträchtigte jedoch die Schärfe der Interferenzstreifen in unzulässiger Weise. Infolgedessen ging ich zu interferometrischen Messungen in konvergentem Licht über. Der Nernststift (etwa 10×1 mm²) wurde in der Luftplatte des Interferometers abgebildet und dadurch nur ein kleines und hinreichend planparalleles Stück der Luftplatte benutzt. Die endgültig für die Messung

* H. Rubens u. A. Trowbridge, Wiedemanns Ann. **60**, 733, 1897.

benutzte Anordnung ist mit Größenangabe in Fig. 2 skizziert. Es wurde also im reflektierten und nicht im durchgelassenen Licht beobachtet. Die rückwärtige Interferometerplatte war eine einwandfrei plane, im Vakuum versilberte Glasplatte. Die vordere KBr-Platte war halbdurchlässig versilbert, um das jeweils günstigste Amplitudenverhältnis zu erzielen. Die durchlässig versilberte Platte mußte nach einer Überschlagsrechnung* etwa 27% des auffallenden Lichtes zurückwerfen.

§ 6. Das Radiomikrometer. Das Radiomikrometer für die endgültigen Messungen war ein 1928 von Muselius, Berlin, geliefertes Instrument mit

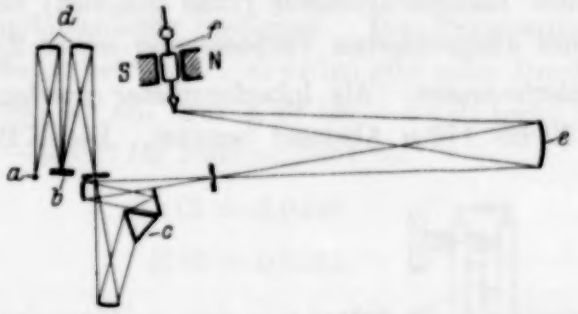


Fig. 4.
a Nernststift (1 Amp., 95 Volt, Akkumulatorenbatterie).
b Interferometer.
c Spektrometer mit KBr-Prisma.
d Hohlspiegel 14 cm Brennweite, 4,5 cm Durchmesser.
e Hohlspiegel 40 cm Brennweite, 10 cm Durchmesser.
f Radiomikrometer.

einem von mir eingebauten System. Das Thermoelement dieses Systems bestand aus Einkristalldrähten (BiSb gegen BiSn). Die Drähte hatten eine Dicke von 0,4 mm. Sie wurden durch Einsaugen des flüssigen Metalles in Glaskapillaren hergestellt. Als Schwärzungsmittel der Lötstelle diente eine Ruß-Wasserglasmischung. Statt des von Rubens benutzten, vergoldeten Hohlkonus auf der Einstrahlseite brachte ich hinter der Lötstelle einen ver-

* *Überschlagsrechnung.* Messungen an dünnen Silberschichten ergaben, daß das Reflexionsvermögen der Silberschicht gleich dem Absorptionsvermögen war und zwar in einem Bereich des Reflexionsvermögens von 15 bis 45%. Für die Rechnung wurde also das Reflexionsvermögen der Silberschicht dem Absorptionsvermögen gleichgesetzt. Für die Rechnung wurde angenommen, daß bei völliger Auslöschung auch große Unterschiede zwischen ausgelöschtem und verstärktem Licht auftreten. Sei ϱ = Reflexionsvermögen der Silberschicht, $\alpha = \varrho$ = Absorptionsvermögen der Silberschicht, dann ist (siehe Fig. 3)

$$J_1 = J_0 \cdot \varrho; \quad J_2 = J_0 (1 - 2\varrho)^2; \quad J_3 = J_0 (1 - 2\varrho)^2 \cdot \varrho.$$

aus $J_0 \varrho = \dfrac{J_0 (1 - 2\varrho)^2}{1 - \varrho}$ ergibt sich $\varrho = 0{,}276$. Die Silberschicht muß also 27% Reflexionsvermögen haben. Das Beschlagen der KBr-Platte wurde durch geringe elektrische Heizung des Interferometers verhindert.

silberten Hohlspiegel von 14 mm Durchmesser und 7,5 mm Brennweite an. Dieser Hohlspiegel bildete den Austrittsspalt des Spektrometers verkleinert auf die $1 \times 0{,}5$ mm² große Lötstelle ab. Das Instrument hatte 16 Sekunden Schwingungsdauer und dabei eine Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-9}$ Watt pro Skalenteil Ausschlag.

Zum Vergleich mit den üblichen Angaben in der Literatur habe ich diese Zahl auf eine Schwingungsdauer von 10 Sekunden und 1 m Skalenabstand umgerechnet. Es ergibt sich

$$2 \cdot 10^{-8} \text{ Watt/mm Ausschlag.}$$

§ 7. Interferometrische Messungen der Brechungsindizes von 18 bis 28,5 μ. Die Fig. 4 zeigt den Aufbau mit Maßangaben. Die ganze Apparatur war zur Ausschaltung von Wasserdampf in einen Sperrholzkasten eingebaut. Die unvermeidlichen Durchführungen wurden weitgehend abgedichtet (Vorkammern mit Trockensubstanz). Zur Trocknung dienten Schalen mit P_2O_5.

Als Klappensubstanz wurde bis 16 μ Eisen von 16 bis 20 μ Flußspat oberhalb 20 μ eine planparallele Platte aus 2 mm dickem NaCl benutzt.

§ 8. Meßergebnisse. Die Meßergebnisse sind in den Fig. 5, 6, 7 zusammengefaßt. Dazu ist im einzelnen folgendes zu bemerken: Zunächst wurden mit Interferenzmaximis im Wellenbereich von 15 bis 18 μ die Ordnungszahlen und der optische Weg im Interferometer berechnet. Die hierfür benötigten Brechungsindizes waren ja nach der Prismenmethode bekannt (§ 4, Tabelle 2). Die Strahlungsintensität fällt im ganzen Meßbereich kontinuierlich in Richtung längerer Wellen ab, vgl. Fig. 5. Diesem vor allem durch Absorptionsverluste bedingten Intensitätsabfall mußte bei der Auswertung der Interferenzmaxima Rechnung getragen werden. Dafür habe ich das von Rubens* angegebene Verfahren benutzt. Ich habe

Tabelle 3.

	Ordnungszahl	n
Zu Fig. 6		
20,10	7	1,4867
23,45	6	1,4636
Zu Fig. 7		
21,37	16	1,4786
22,80	15	1,4682
24,43	14	1,4555
26,30	13	1,4382
28,50	12	1,4163

* H. Rubens, Wiedemanns Ann. **45**, 250, 1892.

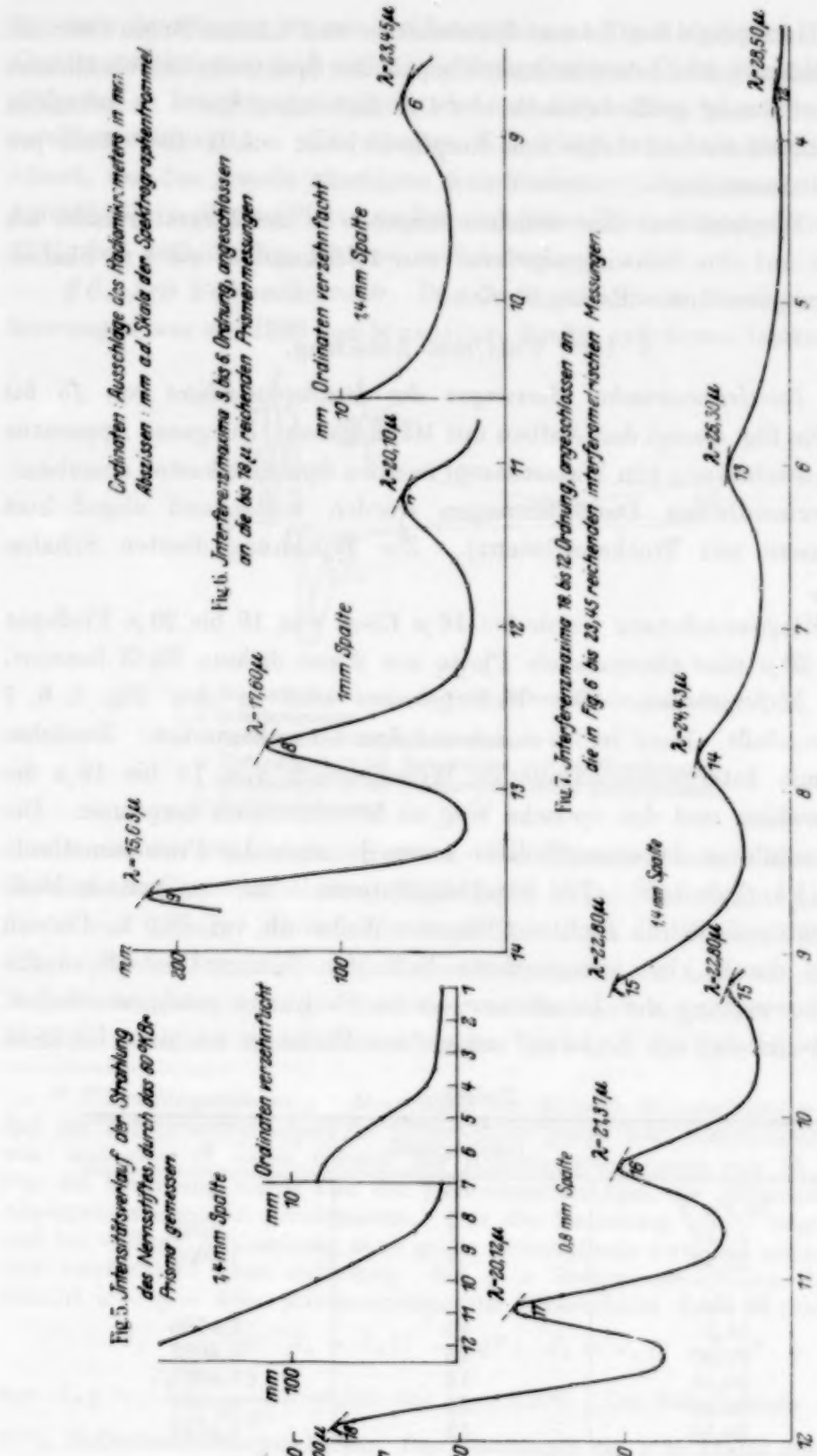


Fig. 5 bis 7. Zur interferometrischen Messung des Brechungsindex

an jedes Interferenzmaximum eine der zugehörigen Intensitätskurve parallele Tangente angelegt. Diese Tangenten sind in Fig. 6 und 7 punktiert angedeutet.

In der Tabelle 3 sind die Brechungsindizes für den Bereich von 15 bis 28,5 μ zusammengefaßt. Diese Tabelle bildet also die Fortsetzung von Tabelle 2.

Endlich habe ich in Fig. 8 den ganzen jetzt durch Gyulais und meine Messungen bekannten Dispersionsverlauf des KBr zusammengestellt. In

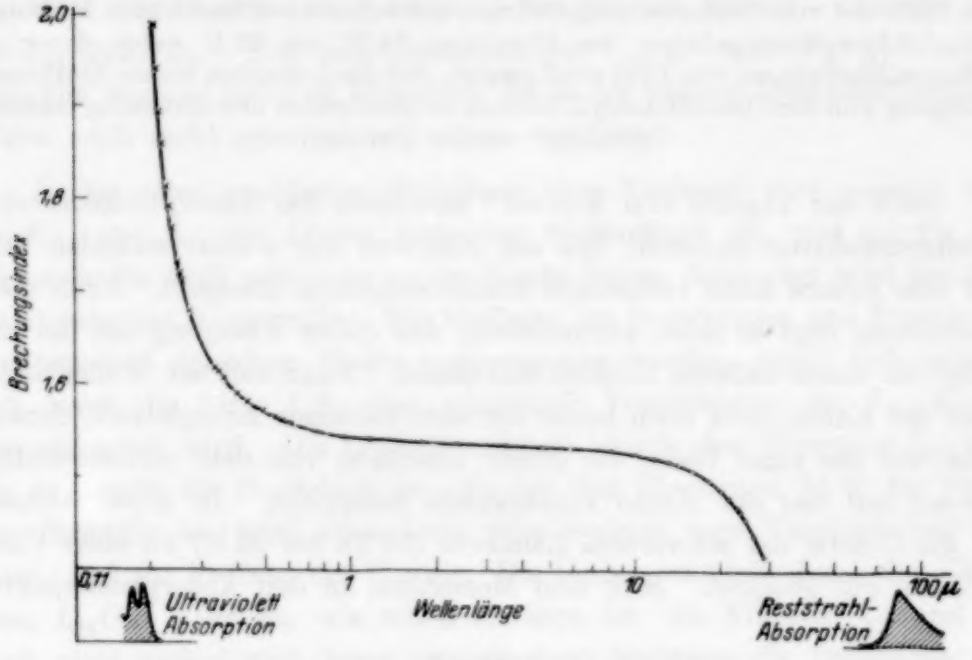


Fig. 8. Dispersionsverlauf von KBr bei 25°.

diesem Schaubild ist die von Rubens* gefundene Reststrahlabsorptionsbande und die von Hilsch und Pohl gemessene ultraviolette Absorptionsbande an den entsprechenden Stellen eingezeichnet. Der Verlauf des Brechungsindex im Innern dieser Absorptionsgebiete bleibt also noch auszumessen. Durch eine weitere, im Institut im Gang befindliche Arbeit wird zunächst das im Gebiete kurzer Wellen fehlende Stück ergänzt werden.

§ 9. Die Zusammenfassung befindet sich im letzten Absatz von § 1.

Herrn Prof. Pohl, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich an dieser Stelle für die Förderung und Unterstützung bei der Arbeit herzlich danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. Flechsig und Herrn Dr. Hilsch für manchen wertvollen Rat zu herzlichem Dank verpflichtet.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1930.

* H. Rubens, Wiedemanns Ann. **45**, 250, 1892.

Über die Entstehung der *L*-Absorptionskanten der schwereren Elemente.

Von **Arne Sandström** in Uppsala.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1930.)

Mit Hilfe der vom Verfasser ausgeführten und schon veröffentlichten Messungen der *L*-Absorptionsspektren der Elemente 74 W bis 92 U nebst denen der *L*-Emissionsspektren von Idei wird gezeigt, daß die *L*-Kanten als ein Elektronenübergang von dem betreffenden *L*-Niveau zu dem ersten unvollständig besetzten gedeutet werden können.

Nach der Theorie von Kossel* entstehen die Absorptionskanten in Röntgenspektren dadurch, daß ein Elektron aus seiner normalen Bahn auf eine äußere nicht vollbelegte Elektronenschale übergeht. Nach dieser Auffassung liegt es nahe, anzunehmen, daß dieser Übergang auf die erste mögliche dieser äußeren Schalen stattfindet. Dann soll der Wellenlängenwert der Kante, oder noch besser der entsprechende Energiewert, derselbe sein, wie der einer Linie, die einem Übergang von dem unvollständigen Niveau auf das der Kante zugehörende entspricht. In dieser Hinsicht ist die *L*-Serie der schwereren Elemente (73 Ta bis 92 U) zu einer Untersuchung gut geeignet. Hier sind Messungen an den Absorptionsspektren

Tabelle 1.

	O_I	$O_{II, III}$	$O_{IV, V}$	P_I	$P_{II, III}$	$P_{IV, V}$	Q
	5			6			7
	s	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*s*
73 Ta	2	6	(3)	(2)	—	—	—
74 W	2	6	4	2	—	—	—
75 Re	2	6	(5)	(2)	—	—	—
76 Os	2	6	(6)	(2)	—	—	—
77 Ir	2	6	(7)	(2)	—	—	—
78 Pt	2	6	8	2	—	—	—
79 Au	2	6	10	1	—	—	—
80 Hg	2	6	10	2	—	—	—
81 Tl	2	6	10	2	1	—	—
82 Pb	2	6	10	2	2	—	—
83 Bi	2	6	10	2	3	—	—
90 Th	2	6	10	2	6	(2)	(2)
92 U	2	6	10	2	6	(5)	(1)

* W. Kossel, ZS. f. Phys. **1**, 119, 1920.

vom Verfasser* und an den Emissionsspektren von S. Idei** mit erhöhter Präzision ausgeführt worden, und diese Messungen werden der folgenden Untersuchung zugrunde gelegt. Die Elektronengruppierung der betreffenden Elemente geht, was die äußeren Schalen betrifft, aus Tabelle 1 hervor.

Aus dieser Tabelle sehen wir, daß die L_{III}-Kante einen Elektronenübergang von L_{III} nach $O_{\mathrm{IV,\,V}}$ und bei 79 Au einen nach P_{I} bedeutet. Bei 80 Hg bis 83 Bi bedeutet sie einen Übergang nach $P_{\mathrm{II,\,III}}$, bei 90 Th und 92 U einen auf das noch weiter außen liegende Niveau. Dasselbe gilt für L_{II} bzw. L_{I}. Um eine Zerlegung der $O_{\mathrm{IV,\,V}}$- und $P_{\mathrm{II,\,III}}$-Niveaus brauchen wir uns nicht zu kümmern, da es der kleinen Energiedifferenzen wegen noch nicht gelungen ist, sie zu separieren.

In der oben erwähnten Mitteilung vom Verfasser wird gezeigt, daß bei L_{III} und L_{II} die Linien kürzester Wellenlänge (β_5 und γ_6) für die Elemente bis Gold sehr nahe an der Kante liegen, dann aber wird der Abstand zwischen ihnen größer. Für Wolfram, wo Absorptions- und Emissionsspektren auf derselben Platte aufgenommen wurden, ergab sich zumal, daß durch die Linie $L\beta_5$ eine scheinbare Verschiebung der L_{III}-Kante hervorgerufen wird. Die Linie β_5 entsteht durch den Übergang $L_{\mathrm{III}}\,O_{\mathrm{V}}$. Da es gerade die O_{V}-Schale ist, die bei den Elementen 74 W bis 78 Pt unvollständig ist, wird diese Linie sehr geeignet zum Vergleich mit der Kante und zur Prüfung der Theorie. Die Linie γ_6 entsteht durch den Übergang $L_{\mathrm{II}}O_{\mathrm{IV}}$, aber da, wie schon erwähnt ist, die Niveaus O_{IV} und O_{V} noch nicht zerlegt sind, kann man sie dazu benutzen, die Bedeutung der L_{II}-Kante zu studieren. Es ist klar, daß, falls die dargelegte Auffassung richtig ist, die Differenzen zwischen dem Energiewert der Kante und dem der Linie β_5 bzw. γ_6 für die Elemente bis 78 Pt gleich Null sein sollen, um für die höheren Elemente zu steigen. Darum sind diese Energiewerte nebst den Differenzen $\left[\frac{\nu}{R}\right]_{L_{\mathrm{III}}} - \left[\frac{\nu}{R}\right]_{\beta_5}$ und $\left[\frac{\nu}{R}\right]_{L_{\mathrm{II}}} - \left[\frac{\nu}{R}\right]_{\gamma_6}$ für die Elemente 73 Ta bis 92 U (Tantal ist der Vollständigkeit wegen mitgenommen worden) in der Tabelle 2 zusammengestellt. Fig. 1 gibt die zugehörigen Diagramme. Für 75 Re und 76 Os liegen nur ältere weniger genaue Bestimmungen der Wellenlänge von β_5 vor. Dasselbe gilt für γ_6, wo zumal für 76 Os und 80 Hg keine Beobachtungen vorhanden sind.

---

* Arne Sandström, ZS. f. Phys. **65**, 632, 1930.

** S. Idei, The precise Measurements of the L-Group in the Heavy Elements; wird in einer japanischen Zeitschrift erscheinen.

Tabelle 2. Vergleich zwischen L_{III} und β_5 und zwischen L_{II} und γ_6.

	$\left[\frac{\nu}{R}\right]_{L_{III}}$	$\left[\frac{\nu}{R}\right]_{\beta_5}$	Differenz	$\left[\frac{\nu}{R}\right]_{L_{II}}$	$\left[\frac{\nu}{R}\right]_{\gamma_6}$	Differenz
73 Ta . . .	727,3*	727,20	+ 0,10	819,6*	819,86	— 0,26
74 W . . .	751,30	751,32	— 0,02	850,28	849,98	+ 0,30
75 Re . . .	775,21	775,8**	— 0,59	880,12	881,0**	— 0,88
76 Os . . .	800,04	799,6	+ 0,44	911,47	—	—
77 Ir . . .	825,60	825,75	— 0,15	943,92	944,42	— 0,50
78 Pt . . .	850,83	851,48	— 0,59	977,64	977,42	+ 0,22
79 Au . . .	877,70	877,65	+ 0,05	1011,43	1011,41	+ 0,08
80 Hg . . .	904,53	904,22	+ 0,33	1046,44	—	—
81 Tl . . .	931,98	931,30	+ 0,68	1082,44	1081,91	+ 0,53
82 Pb . . .	960,03	958,45	+ 1,58	1119,05	1117,94	+ 1,11
83 Bi . . .	988,29	986,59	+ 1,70	1156,79	1155,34	+ 1,45
90 Th . . .	1199,0	1193,45	+ 5,55	1448,1	1443,86	+ 4,24
92 U . . .	1264,2	1257,18	+ 7,02	1541,0	1535,64	+ 5,36

Für L_I ist es schwer, eine Linie zum Vergleich zu finden. Zwischen $O_{IV,V}$ und L_I kann nach der Auswahlregel kein Übergang stattfinden. Anders ist es bei der $P_{II,III}$-Schale, und hier hat Idei*** auch eine neue

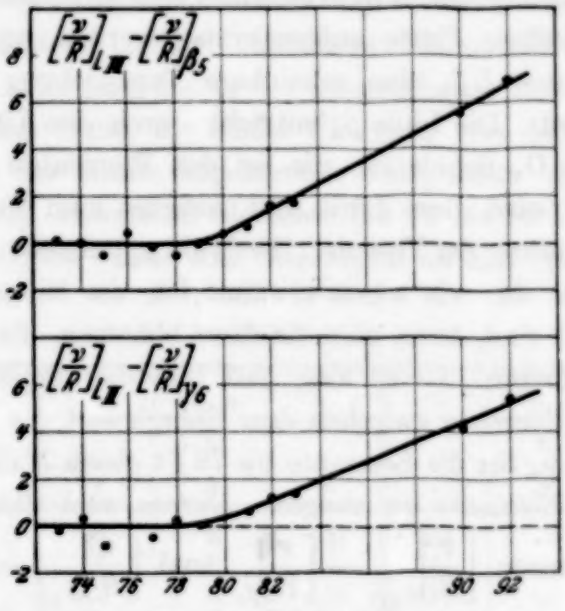


Fig. 1.
Energiedifferenzen zwischen L_{III} und β_5 und zwischen L_{II} und γ_6 als Funktion der Atomnummern.

Linie gefunden, die er mit γ_{14} bezeichnet, aber nur für die drei Elemente 83 Bi, 90 Th und 92 U, was viel zu gering ist, um daraus Schlüsse ziehen zu können. Die entsprechenden Werte sind jedoch in Tabelle 3 zusammen-

* A. E. Lindh, Röntgenspektroskopie, S. 203, Tabelle 54.
** H. Beuthe, ZS. f. Phys. **50**, 762, 1928.
*** S. Idei, l. c.

gestellt. Man würde erwarten, daß die Energiedifferenz für Bi Null sein sollte, für Th und U aber > Null. Nun gibt die Tabelle für Wismut einen negativen Wert, was mit Rücksicht auf die sehr großen Fehler bei der Wellenlängenbestimmung einer so schwachen und diffusen Linie wie γ_{14} und einer so schwer vermeßbaren Kante wie L_{I} vielleicht als eine Bestätigung der erwähnten Auffassung angenommen werden kann.

Die beiden Kurven in Fig. 1 zeigen übereinstimmenden Verlauf, was für die Richtigkeit der hier dargelegten Auffassung spricht. Noch mehr

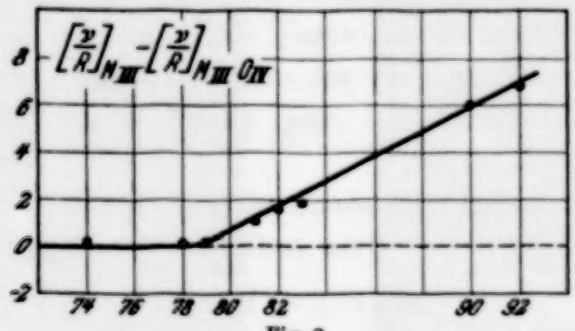


Fig. 2.
Energiedifferenzen zwischen M_{III} und $(M_{\mathrm{III}}\,O_{\mathrm{IV}})$ als Funktion der Atomnummern.

überzeugend scheint es, wenn man zur M-Serie geht und dort dieselben Verhältnisse findet. Hier eignet sich die Linie $M_{\mathrm{III}}\,O_{\mathrm{V}}$ ausgezeichnet als Vergleichsobjekt für die M_{III}-Kante. Tabelle 4 gibt die Energiewerte nach Lindberg*, Fig. 2 das den Differenzen entsprechende Diagramm.

Tabelle 3. Vergleich zwischen L_{I} und γ_{14}.

	$\left[\frac{\nu}{R}\right]_{L_1}$	$\left[\frac{\nu}{R}\right]_{\gamma_{14}}$	Differenz
83 Bi . . .	1205,5	1206,5	— 1,0
90 Th . . .	1508,9	1507,2	+ 1,7
92 U . . .	1604,3	1601,8	+ 2,5

Tabelle 4. Vergleich zwischen M_{III} und $(M_{\mathrm{III}}\,O_{\mathrm{IV}})$.

	$\left[\frac{\nu}{R}\right]_{M_{\mathrm{III}}}$	$\left[\frac{\nu}{R}\right]_{(M_{\mathrm{III}}\,O_{\mathrm{IV}})}$	Differenz
74 W . . .	167,9	167,6	+ 0,3
78 Pt . . .	194,9	194,7	+ 0,2
79 Au . . .	202,2	201,9	+ 0,3
81 Tl . . .	217,8	216,7	+ 1,1
82 Pb . . .	225,9	224,3	+ 1,6
83 Bi . . .	234,1	232,2	+ 1,9
90 Th . . .	297,7	291,7	+ 6,0
92 U . . .	316,7	309,9	+ 6,8

* E. Lindberg, ZS. f. Phys. **50**, 82, 1929; **54**, 632, 1929.

Wir sehen, daß dies ganz denselben Charakter wie jene der L_{III}- und L_{II}-Serien hat.

Bei den Untersuchungen des Verfassers an den L-Kanten der schwereren Elemente wurde in der Mitte der Kanten gemessen, d. h., bei Messung mit sehr kleiner Vergrößerung wurde dort eingestellt, wo die Schwärzungsdifferenz am schärfsten hervortrat. Auch Lindberg hat bei seinen Messungen auf die Mitte eingestellt. Um zu zeigen, wie für Wolfram $L\beta_6$

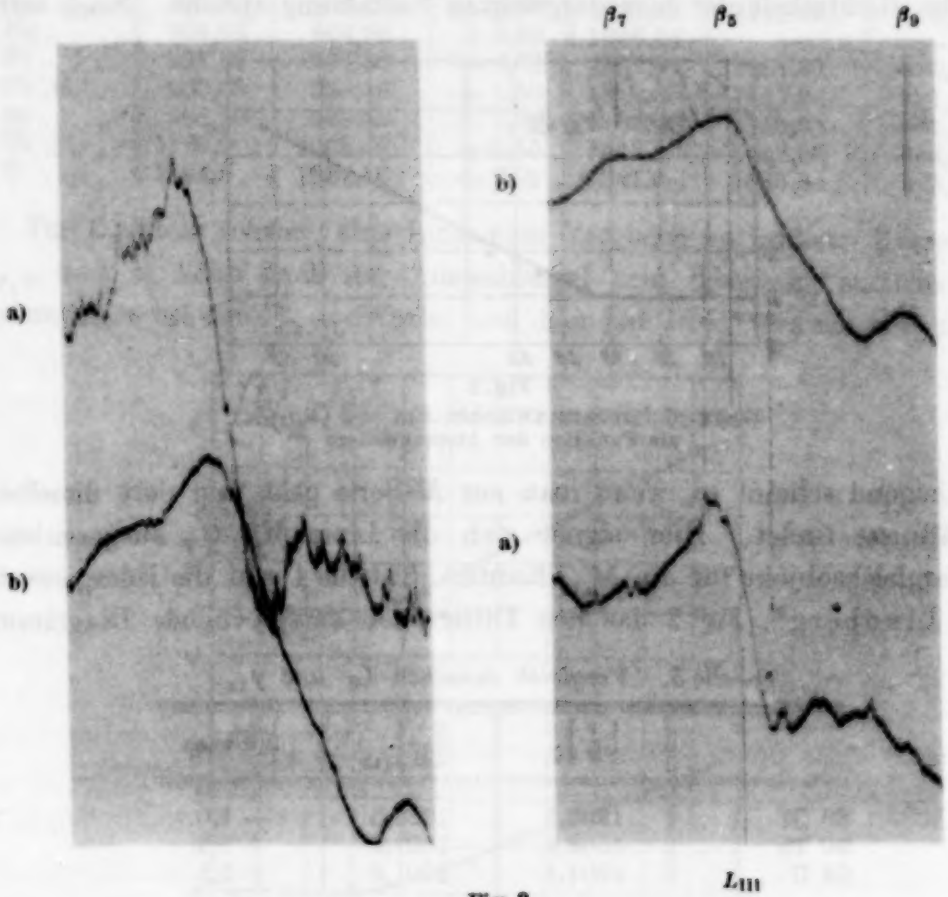


Fig. 3.
Photometerkurven von a) der L_{III}-Kante von Wolfram, b) den W L-Linien in der Nähe dieser Kante.

und die L_{III}-Kante relativ zueinander liegen, wurde mit einem Siegbahnschen Tubusspektrometer mit Hilfe einer Blendenanordnung auf derselben Platte teils die L_{III}-Kante teils die Emissionslinien in der Nähe dieser Kante aufgenommen. Bei jener Aufnahme wurde eine Molybdänantikathode benutzt. Die Platte wurde dann photometriert, wobei sie so auf dem Photometertisch einjustiert wurde, daß die Schwärzungskurven bei den Spektren ohne Verschiebung relativ zueinander auf derselben Platte aufgenommen werden konnten. Bei dieser Einjustierung wurde die

$L\beta_2$-Linie auf beiden Seiten des Absorptionsspektrums auf derselben Platte photometriert. Bei richtiger Stellung der Spektralaufnahme sollen die beiden Spitzen für diese Linie auf dasselbe Lot fallen. Soweit konnte jedoch die Justierung nicht gebracht werden, aber die Korrektion war klein. Darauf wurden die Schwärzungskurven des Emissions- und Absorptionsspektrums aufgenommen. Die Vergrößerung beim Photometrieren war eine 30fache. In Fig. 3 sind zwei verschiedene Aufnahmen wiedergegeben. Die Kurve a entspricht der L_{III}-Kante, die Kurve b den W-L-Linien in der Nähe dieser Kante. Wie ersichtlich, sind die breiten und diffusen Linien nicht ganz getrennt. Die Kurve des Absorptionsspektrums zeigt größere Störungen wegen des Korns der photographischen Platte, da die Schwärzung hier weniger stark war, als für das Konglomerat der Emissionslinien.

Bezeichnen wir den Anfang der Kante mit A, ihr Ende mit B und die Spitze der Linie β_5 mit C, so haben wir:

$$A - B = 7{,}75 \text{ mm},$$
$$A - C = 3{,}15 \text{ „}$$

und also

$$A - C = 0{,}4\ (A - B).$$

Es ist also klar, daß wenigstens in diesem Falle die $L\beta_5$-Linie in die L_{III}-Kante fällt.

Schließlich möchte ich hier meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn, für sein wohlwollendes Interesse meinen größten Dank sagen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, November 1930.

Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. III.

Die Grundfrequenzen der Moleküle vom Typus XY_4. Gemischte Halogenide.

Von **B. Trumpy** in Nidaros (Trondhjem).

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1930.)

Es werden die Resultate von Messungen der Ramanfrequenzen der Moleküle CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ mitgeteilt. Diese Moleküle zeigen alle vier starke ultrarote Grundfrequenzen, die mit wachsendem Atomgewicht von C bis Sn gesetzmäßig abnehmen. Eine theoretische Untersuchung auf Grund eines Tetraedermodells dieser Moleküle gibt vier Fundamentalfrequenzen, deren Lagen im Spektrum durch eine zweckmäßige Wahl gewisser Molekülkonstanten in gute Übereinstimmung mit den beobachteten Ramanfrequenzen gebracht werden können. Die so gewonnenen Molekülkonstanten werden mitgeteilt. Sie erleiden mit wachsendem Gewicht des Zentralatoms eine gesetzmäßige Änderung. — Weiter wurde das Ramanspektrum des $SnBr_4$ aufgenommen, um den Einfluß des Gewichts des äußeren Atoms auf die ultraroten Frequenzen zu bestimmen. Auch für $SnBr_4$ existieren vier Grundfrequenzen, die alle im Vergleich mit den entsprechenden Frequenzen des $SnCl_4$ bedeutend nach größeren Wellenlängen verschoben sind. Endlich wurde eine Mischung von $SnCl_4$ und $SnBr_4$ untersucht. Die Analyse des Spektrums zeigt, daß diese Mischung sowohl unveränderte Moleküle $SnCl_4$ und $SnBr_4$ als neugebildete Zwischenprodukte enthält. Wir haben somit den entschiedenen Beweis dafür geliefert, daß in Mischungen von $SnCl_4$ und $SnBr_4$ neugebildete Zwischenprodukte wie $SnClBr_3$, $SnCl_2Br_2$ und $SnCl_3Br$ sich in Gleichgewicht mit den reinen Halogeniden befinden.

§ 1. Einleitung. Wir werden im folgenden über eine Untersuchung der ultraroten Frequenzen einiger Moleküle vom Typus XY_4: CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$ berichten. Das Ultrarotspektrum des mit diesen Molekülarten ähnlich gebauten Methans ist mehrmals untersucht worden. Orientierende Messungen von Coblentz* gaben starke Absorptionsstellen bei 7,7, 3,31 μ und schwächer bei 2,15 μ. Spätere Untersuchungen von Ellis**, Cooley*** und Dennison**** zeigen, daß Methan vier

* W. W. Coblentz, Investigations of infrared Spectra **1**, 43, 1906.
** J. W. Ellis, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925.
*** J. P. Cooley, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 202, 1927.
**** D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925.

Grundfrequenzen hat, zwei *aktive* Frequenzen bei 3,32 und 7,67 μ und zwei *inaktive* Frequenzen bei 2,37 und 6,58 μ. Diese inaktiven Frequenzen sollten im Ramanspektrum nachweisbar sein, indem sie nach Dennison einer stark unsymmetrischen Kraftverteilung entsprechen. Sie sind aber noch nicht in Ramanspektren gefunden worden, eine Tatsache, die wohl auf die Schwierigkeit, eine lichtstarke Versuchsanordnung für Gase aufzubauen, zurückzuführen ist. In dieser Hinsicht scheinen die Flüssigkeiten CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ für eine derartige Untersuchung besser geeignet zu sein. Wir haben früher an anderer Stelle die von uns beobachteten Ramanfrequenzen dieser Moleküle veröffentlicht*. Sie sind auch früher von Daure** gemessen worden, und wir widmen ihnen deshalb, nur wegen der theoretischen Überlegungen in § 4, eine kurze Besprechung (§ 2 und 3). Die in allen diesen Molekülen auftretenden vier starken Frequenzen wurden als Grundfrequenzen gedeutet (§ 3) und mit den aus der theoretischen Behandlung des Schwingungsproblems einer Tetraederform gefundenen Fundamentalfrequenzen identifiziert. Um den Einfluß einer Änderung im Gewicht des äußeren Atoms auf die Lage der Fundamentalschwingungen zu finden, wurde auch das Spektrum des Zinntetrabromids aufgenommen und analysiert (§ 5).

Es wurden weiter einige Mischungen der beiden Zinnhalogenide in den molekularen Mischungsverhältnissen 1 : 1, 3 : 1 und 1 : 3 untersucht. Es knüpft sich an solche Mischungen ein besonderes Interesse, weil früher die Annahme mehrmals ausgesprochen wurde, daß hierbei gemischte Halogenide vom Typus $SnCl_3Br$, $SnCl_2Br_2$, $SnClBr_3$ gebildet werden. Die Existenz solcher gemischten Halogenide ist vielfach in der Literatur angenommen, aber auch wieder angefochten worden.

M. G. Raeder*** hält auf Grund seiner kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen über dieses System eine Bildung solcher gemischten Halogenide für wahrscheinlich. Die Schmelz- und Kochpunktsdiagramme geben aber keine Anhaltspunkte für die Bildung individueller chemischer Verbindungen, und es liegt demnach am nächsten anzunehmen, daß die Chlorobromide nur in flüssigen Mischungen — nicht als stabile Individuen — existieren können. Man muß auf leicht verschiebbare Gleichgewichte zwischen dem Tetrachlorid, dem Tetrabromid und den gemischten Halo-

---

* B. Trumpy, Det Kgl. Norske Vid. Selsk. Skr. 1930.

** P. Daure, Thèses Paris 1929.

*** M. G. Raeder, Det Kgl. Norske Vid. Selsk. Skr. 3, 1, 1929.

geniden schließen. Unsere Untersuchung über die ultraroten Frequenzen der reinen Halogenide und ihrer Mischungen hat dies Problem mit sicherer Beweiskraft zu lösen vermocht.

In § 6 werden die Resultate mitgeteilt und diskutiert.

§ 2. Resultate. Die angewandten Apparate und die Versuchsanordnung ist früher an anderer Stelle* eingehend beschrieben worden. In Fig. 1 sind die Kopien einiger unserer Aufnahmen wiedergegeben. a) ist das Quecksilberspektrum, b) CCl_4, c) $SiCl_4$, d) $TiCl_4$, e) $SnCl_4$. Weiter folgen f) $SnBr_4$, g) Mischung $SnBr_4$ und $SnCl_4$ im molekularen Verhältnis 1 : 3, h) Verhältnis 1 : 1, i) Verhältnis 3 : 1.

Für die Chloride sind von uns früher die folgenden Frequenzen gefunden**:

CCl_4.

$\Delta\nu$ cm^{-1}:	214, (3)	311, (3)	454, (3)	761 breit (1)	790 breit (1)

$SiCl_4$.

$\Delta\nu$ cm^{-1}:	148, (3)	220, (2)	373 ?, (0)	422, (4)	608 breit (1)

$TiCl_4$.

$\Delta\nu$ cm^{-1}:	119, (3)	139, (2)	386, (4)	491 breit (2)

$SnCl_4$.

$\Delta\nu$ cm^{-1}:	104, (2)	136, (1)	367, (4)	401 breit (2)

Die Zahlen in den Klammern sind die abgeschätzten Intensitäten. In den Tabellen 1, 2, 3 und 4 sind die beobachteten Ramanfrequenzen des Zinntetrabromids und der drei untersuchten Mischungen $SnCl_4 + SnBr_4$ in gewöhnlicher Weise zusammengestellt. In der ersten Spalte findet man die Wellenlängen der Ramanlinien, in der zweiten die erregende Hg-Linie, in der dritten die berechneten Ramanfrequenzen und in der vierten Spalte fügen wir einige Anmerkungen hinzu. Die Zahlen in den Klammern sind die abgeschätzten Intensitäten. Hier wird auch bemerkt, ob die Linie als schmal oder breit zu charakterisieren ist.

---

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **62**, 806, 1930.
** B. Trumpy, l. c.

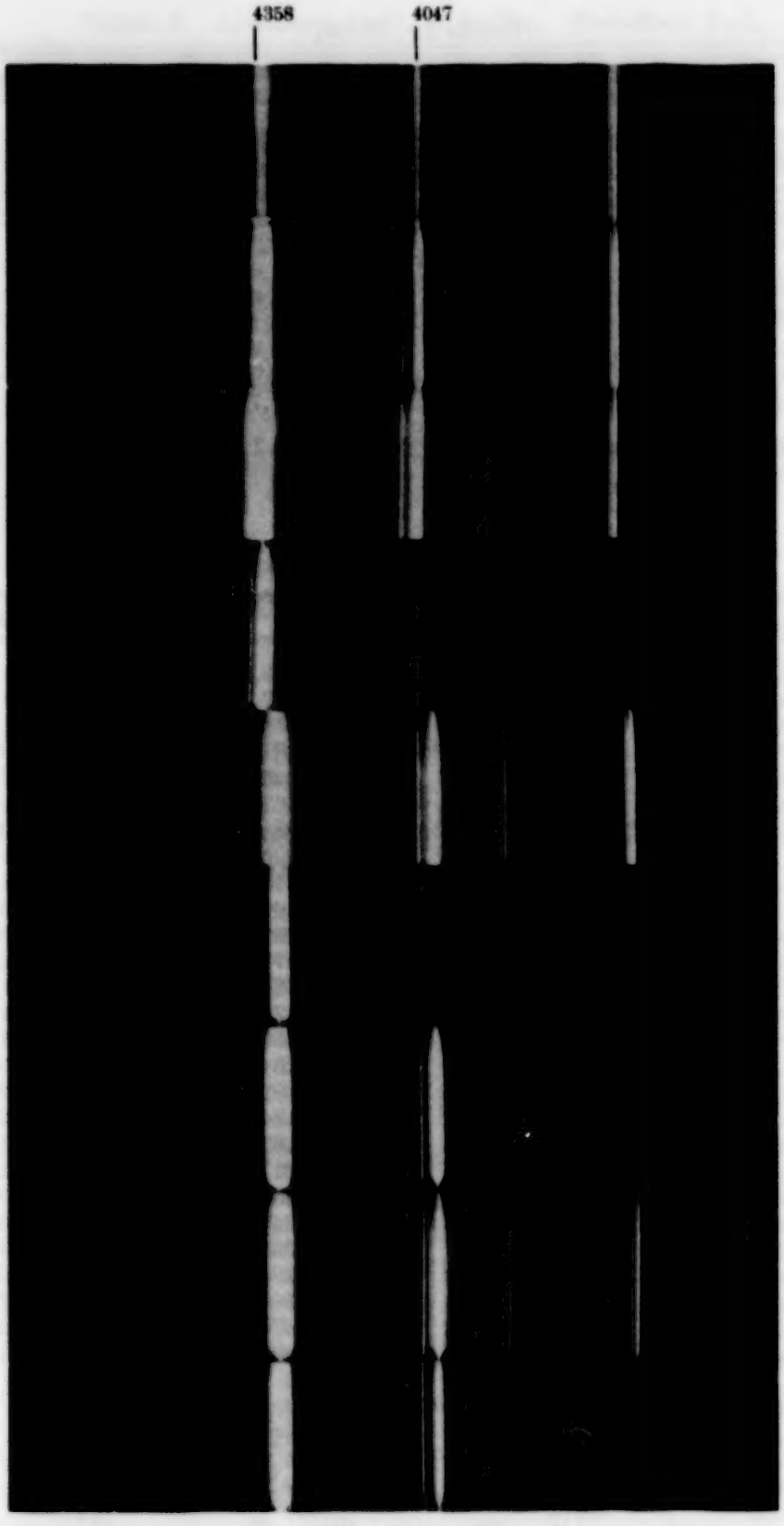


Fig. 1. Ramanspektren.
a) Hg, b) CCl_4, c) $SiCl_4$, d) $TiCl_4$, e) $SnCl_4$, f) $SnBr_4$, g), h) und i) $SnCl_4 + SnBr_4$ im Verhältnis $^1/_3$, $^1/_1$, $^3/_1$.

Tabelle 1. $SnBr_4$.

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkung
4057,3	4046,8	63,9	— (1)
4062,1	4046,8	87,6	— (2)
4083,1	4046,8	219,6	schmal (4)
4092,8	4046,8	277,6	breit (2)
4305,6	4358,3	— 280,0	„ (1)
4316,6	4358,3	— 221,6	schmal (3)
4370,6	4358,3	64,6	— (2)
4375,1	4358,3	88,1	— (3)
4388,8 ?	4358,3	159,4	schmal (0)
4400,5	4358,3	220,0	„ (4)
4411,9	4358,3	278,7	breit (3)

Die Ramanfrequenzen des Zinntetrabromids sind:

$\Delta\nu$ cm^{-1}: 64, (2) 88, (3) 159 ?, (0) 220, (4) 279 breit (3)

Tabelle 2. Mischung $SnCl_4 + SnBr_4$. *Verhältnis 3:1.*

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkung
4062,0	4046,8	92,4	breit (1)
4066,9	4046,8	122,1	— (1)
4069,4	4046,8	136,9	schmal (1)
4085,0	4046,8	231,0	„ (0)
4087,6	4046,8	246,5	„ (2)
4091,1	4046,8	267,5	„ (3)
4094,1	4046,8	285,4	breit (0)
4112,6	4046,8	395,2	„ (1)
4119,6	4077,8	248,7	schmal (1)
4123,1	4077,8	269,3	„ (0)
4283,8	4358,3	— 398,9	„ (0)
4288,8	4358,3	— 371,0	breit (2)
4289,7	4358,3	— 366,8	— (1)
4307,5	4358,3	— 270,0	schmal (2)
4311,2	4358,3	— 250,0	„ (1)
4314,7	4358,3	— 231,8	„ (0)
4376,0	4358,3	92,8	breit (2)
4382,1	4358,3	124,6	— (2)
4384,1	4358,3	135,1	schmal (1)
4400,1	4358,3	217,9	„ (1)
4402,8	4358,3	231,9	„ (0)
4406,3	4358,3	249,9	„ (2)
4409,6	4358,3	266,9	„ (4)
4413,0	4358,3	284,3	breit (0)
4429,0	4358,3	366,2	— (2)
4430,0	4358,3	373,0	breit (2)
4435,5	4358,3	399,2	„ ($1^1/_2$)

Die Ramanfrequenzen dieser Mischung sind:

$\Delta\nu$ cm^{-1}: 93 breit, (2) 123, (2) 136, (1) 218, (1) 232, (0) 249 (2)
268, (4) 285 breit, (0) 367, (2) 372 breit, (2) 398 breit ($1^1/_2$)

Tabelle 3. Mischung $SnCl_4 + SnBr_4$. *Verhältnis 1:1.*

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkung
4058,2	4046,6	67,9	— (1)
4066,4	4046,6	119,0	schmal (3)
4069,3	4046,6	136,7	„ (0)
4084,9	4046,6	230,4	„ (2)
4087,6	4046,6	246,5	„ (3½)
4091,0	4046,6	266,9	„ (1)
4093,2	4046,6	280,0	breit (0)
4111,3	4046,6	397,5	schmal (1)
4310,5	4358,3	— 249,4	„ (2)
4313,6	4358,3	— 237,7	„ (1)
4316,5	4358,3	— 222,1	„ (0)
4371,1	4358,3	67,2	— (1)
4375,8	4358,3	91,7	breit (2)
4381,5	4358,3	121,5	schmal (4)
4384,4	4358,3	135,8	„ (0)
4399,7	4358,3	216,8	„ (0)
4402,8	4358,3	231,8	„ (2½)
4405,6	4358,3	246,3	„ (4)
4409,1	4358,3	264,3	„ (1½)
4412,3	4358,3	280,7	breit (0)
4429,0	4358,3	366,0	schmal (1)
4430,8	4358,3	375,3	breit (2½)
4434,7	4358,3	395,2	„ (0)

Die Ramanfrequenzen dieser Mischung sind:

$\Delta\nu$ cm^{-1}:	68,	92 breit,	120,	136,		219,	233,	247
	(1)	(2)	(4)	(0)		(0)	(2½)	(4)
	266,	280,	366,	375 breit,		397,	breit	
	(1)	(0)	(1)	(2)		(0)		

Tabelle 4. Mischung $SnCl_4 + SnBr_4$. *Verhältnis 1:3.*

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkung
4032,3	4046,6	— 88,0	— (½)
4035,6	4046,6	— 68,6	schmal (1)
4057,7	4046,6	66,3	„ (2)
4060,8	4046,6	85,1	„ (2)
4082,6	4046,6	215,6	„ (2)
4085,0	4046,6	231,0	„ (3)
4087,6	4046,6	246,5	„ (1)
4092,6	4046,6	276,4	breit (1)
4311,2	4358,3	— 250,6	schmal (0)
4313,8	4358,3	— 236,6	„ (1)
4316,6	4358,3	— 221,6	„ (1)
4370,6	4358,3	64,6	„ (2)
4374,4	4358,3	84,4	„ (2)
4381,4	4358,3	120,9	„ (2)
4400,1	4358,3	217,9	„ (3)
4403,1	4358,3	233,4	„ (4)
4405,9	4358,3	247,8	„ (1)
4412,3	4358,3	280,7	breit (2)
4429,2	4358,3	366,3	schmal (0)
4431,1	4358,3	376,5	breit (2)
4436,0	4358,3	400,0	„ (0)

Die Ramanfrequenzen dieser Mischung sind:

$\Delta\nu$ cm^{-1}:	67,	86,		121,	219,	234,	248,	279 breit
	(2)	(2)		(2)	(3)	(4)	(1^1_2)	(2)
	366,	377 breit,		400 breit				
	(0)	(2)		(0)				

§ 3. Die Grundfrequenzen der Chloride. Vergleich mit der Theorie. In Fig. 2 sind die gefundenen vier Hauptfrequenzen der vier Tetrachloride graphisch dargestellt. Die Höhe der Linien gibt ein Maß für die Intensität. Wir haben übrigens auch sehr schwache Frequenzen gefunden, die jedoch als Kombinationen je zweier der Hauptfrequenzen zu deuten sind. So ist z. B. die Frequenz des CCl_4 um 1550 wohl als Oktave der größten Hauptfrequenz zu identifizieren. Weiter ist die Frequenz um 370 des $SiCl_4$ als Summationsfrequenz der beiden niedrigsten Hauptfrequenzen zu deuten.

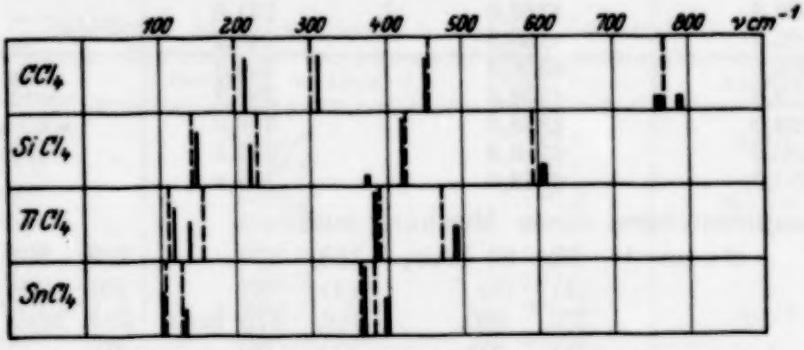


Fig. 2. Beobachtete und berechnete Grundfrequenzen der Tetrachloride.
——— beobachtet, – – – – berechnet.

Es liegt dann nahe, diese Hauptfrequenzen als Grundfrequenzen anzunehmen. Dafür spricht auch die vollständige Deutung der ultraroten Spektren von CCl_4 und $SiCl_4$ mit Hilfe der von Daure beobachteten Ramanfrequenzen, die kürzlich von Schaefer* durchgeführt wurde.

Die Chloride haben hiernach vier Grundfrequenzen, die wir der Größe nach mit A, B, C und D bezeichnen. Die Frequenz D des CCl_4 ist von Schaefer als doppelt angenommen, indem sie aus den beiden Frequenzen 761 und 790 besteht. Es wäre auch möglich, die Frequenz 761 als Kombination $C + D$ zu deuten, indem

$$C + B = 765.$$

Dann entgeht man der Schwierigkeit der Erklärung, warum diese Aufspaltung nur bei CCl_4 und nicht bei den anderen Chloriden auftritt.

---

* Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.

In Tabelle 5 sind die Grundfrequenzen (cm^{-1}) der Tetrachloride nach unseren Messungen zusammengestellt.

Tabelle 5.

Molekül	*D*	*C*	*B*	*A*
CCl_4 . . .	790	454	311	214
$SiCl_4$ . . .	608	422	220	148
$TiCl_4$ . . .	491	386	139	119
$SnCl_4$ . . .	401	367	136	104

Wir werden im folgenden die Theorie von D. M. Dennison* über die Grundfrequenzen des Methans auf unsere Versuchsresultate anwenden. Wie bekannt, sind die Berechnungen Dennisons auf Grund eines Tetraedermodells des Methans, und zwar nur mit gewissen Approximationen durchgeführt. So ist das Kraftfeld um jedes Atom des Modells als zentral angenommen, und es ist deshalb keine streng quantitative Übereinstimmung zwischen den theoretischen und beobachteten Frequenzen zu erwarten.

Die relativen Verschiebungen der äußeren Atome (hier Cl-Atome) gegeneinander seien $q_1, q_2, \ldots q_6$ und ihre relativen Verschiebungen gegen das Zentralatom r_1, r_2, r_3 und r_4. Wenn die oben erwähnte Annahme, daß das Kraftfeld um jedes Atom zentrale Struktur habe, richtig ist, gilt für die potentielle Energie W:

$$W = \sum_1^6 W_1(q_i) + \sum_1^4 W_2(r_i).$$

W_1 und W_2 sind zwei unbekannte Funktionen. Das gibt weiter:

$$W = W_0 - \left(\frac{\partial W_1}{\partial q}\right)_0 \sum_1^6 q_i - \left(\frac{\partial W_2}{\partial r}\right)_0 \sum_1^4 r_i + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_1}{\partial q^2}\right)_0 \sum_1^6 q_i^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_2}{\partial r^2}\right)_0 \sum_1^4 r_i^2,$$

wenn Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden.

Diese Gleichung enthält drei unabhängige Konstanten:

$$\left(\frac{\partial^2 W_1}{\partial q^2}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial^2 W_2}{\partial r^2}\right)_0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial W_2}{\partial r}\right)_0,$$

indem:

$$\left(\frac{\partial W_2}{\partial r}\right)_0 = -\sqrt{6}\left(\frac{\partial W_1}{\partial q}\right)_0.$$

* D. M. Dennison, l. c.

Wir setzen mit Dennison:

$$K_1 = \left(\frac{\partial^2 W_1}{\partial q^2}\right)_0, \quad K_2 = \left(\frac{\partial^2 W_2}{\partial r^2}\right)_0 \text{ und } K' = -\frac{\sqrt{8}}{a\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{\partial W_2}{\partial r}\right)_0,$$

wo a die normale Seitenlänge des Tetraeders ist, und führen die Konstante

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2}, \quad \beta = \frac{K'}{K_2}$$

ein.

Wenn M die Masse des Zentralatoms, m die Masse einer der anderen Atome ist, bekommt man die folgenden Eigenfrequenzen*:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}(4\alpha+1)}, \quad \nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}\left(\alpha-\frac{\beta}{4}\right)},$$

$$\left.\begin{matrix}\nu_3\\ \nu_4\end{matrix}\right\} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}\left(A \pm \sqrt{A^2 - \left[\frac{4}{3}\alpha - \frac{8}{3}\alpha\beta - \frac{2}{3}\beta^2 - \frac{5}{3}\beta\right]\frac{4m+M}{2M}}\right)}$$

mit

$$A = \alpha + \frac{\beta}{12} + \frac{1}{3} + \left(\frac{4m}{M}+1\right)\left(\frac{1}{6}-\frac{\beta}{3}\right).$$

ν_1 und ν_2 sind *inaktive*, ν_3 und ν_4 *aktive* Schwingungen. Eine genaue Rechnung mit Anwendung unserer Versuchsresultate, um die verschiedenen Molekülkonstanten zu bestimmen, ist wegen der Approximation ganz aussichtslos.

Wir haben einen anderen Weg eingeschlagen. Wir bilden die Verhältnisse ν_n/ν_1. Diese Verhältnisse sind nur von den beiden Konstanten α und β abhängig. Um die theoretischen Verhältnisse näher zu studieren, wurde für eine Reihe von β-Werten das Verhältnis ν_n/ν_1 als Funktion von α berechnet und als Kurven aufgezeichnet. Es tritt dann unmittelbar hervor, daß nur sehr kleine β-Werte theoretische Frequenzverhältnisse geben, die in Übereinstimmung mit den beobachteten Verhältnissen gebracht werden können.

In Fig. 3, 4, 5 und 6 sind graphische Darstellungen der Verhältnisse ν_n/ν_1 ($n = 1$ bis 4) als Funktionen der Konstante α wiedergegeben, und zwar mit Anwendung des für jeden Fall günstigsten β-Wertes. Die folgenden negativen β-Werte sind als die günstigsten gefunden:

Für CCl_4: $\beta = 0{,}33$,
$SiCl_4$: $\beta = 0{,}15$,
$TiCl_4$: $\beta = 0{,}06$,
$SnCl_4$: $\beta = 0{,}05$.

* Cl. Schaefer, l. c.

Längs der Abszisse der Figuren ist der α-Wert, längs der Ordinate sind die Verhältnisse ν_n/ν_1 abgetragen (ausgezogene Kurven). Weiter sind die Verhältnisse D/C, C/C, B/C und A/C, die sich aus unseren Versuchen berechnen lassen, in die Figuren eingetragen (gestrichelte Kurven). Ein Studium der Kurven zeigt, daß für alle hier untersuchten Chloride die Frequenzen

A als ν_2, B als ν_4, C als ν_1 und D als ν_3

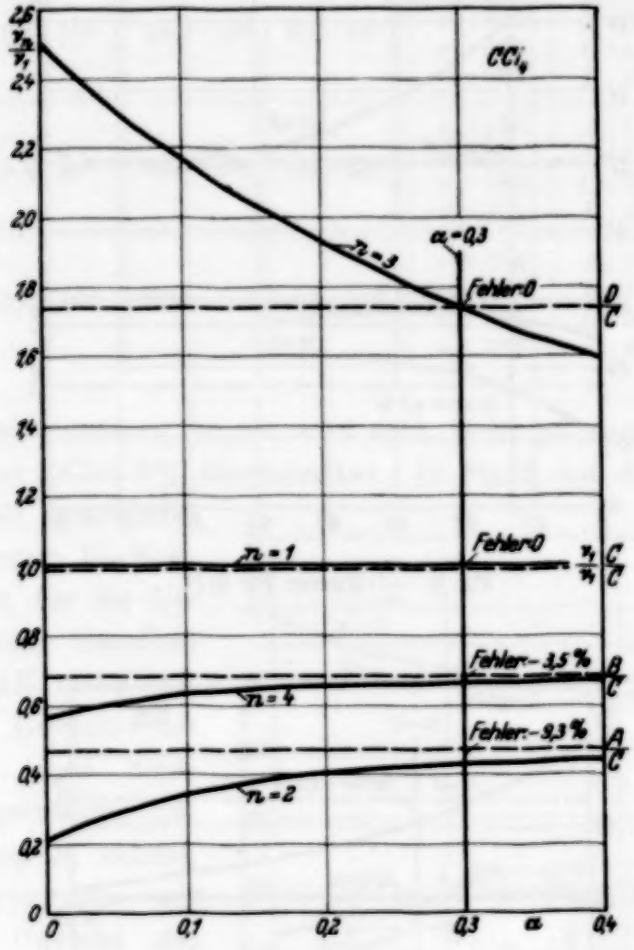


Fig. 3. $\frac{\nu_n}{\nu_1}$-Kurven für CCl_4.

identifiziert werden müssen, und zwar ist die quantitative Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Frequenzen für die folgenden α-Werte sehr gut:

CCl_4: $\alpha = 0{,}30$,
$SiCl_4$: $\alpha = 0{,}13$,
$TiCl_4$: $\alpha = 0{,}10$,
$SnCl_4$: $\alpha = 0{,}10$.

In der Tabelle 6 haben wir die mit Hilfe dieser α-Werte berechneten Konstanten K_1, K_2 und K' und die beobachteten und theoretischen Frequenzen zusammengestellt.

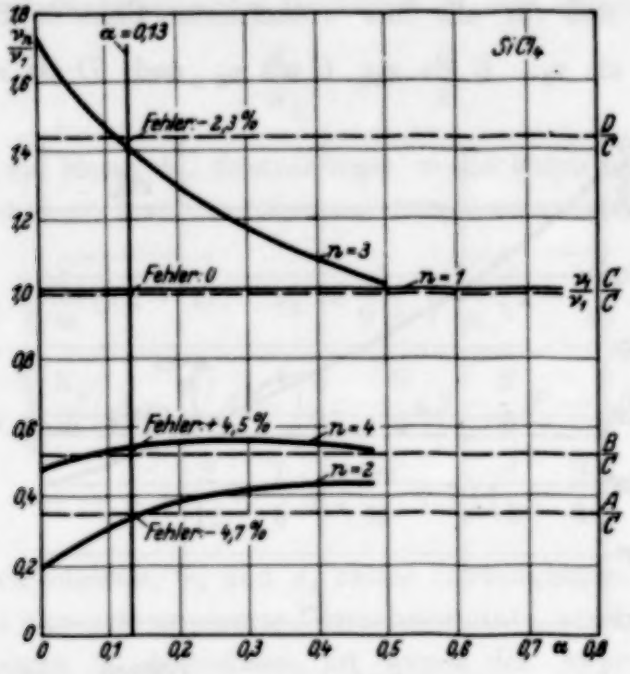


Fig. 4. $\frac{\nu_n}{\nu_1}$-Kurven für $SiCl_4$.

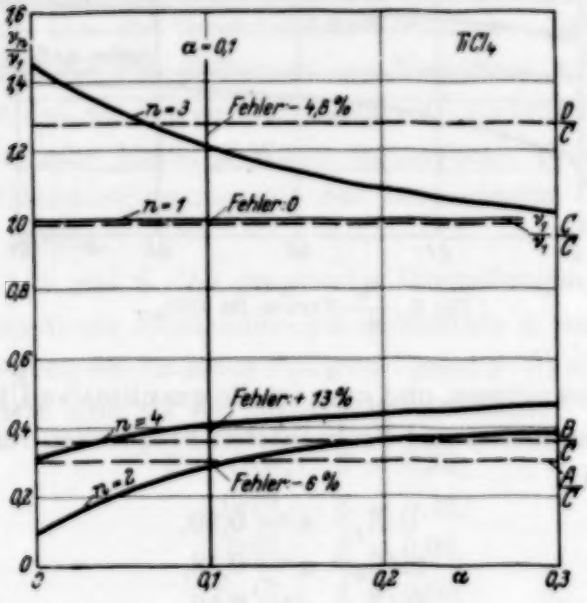


Fig. 5. $\frac{\nu_n}{\nu_1}$-Kurven für $TiCl_4$.

Tabelle 6.

Molekül	K_1	K_2	K'	ν_n ber.	ν_n beob.	Fehler %
CCl_4 . . .	$6{,}0 \cdot 10^4$	$20{,}0 \cdot 10^4$	$5{,}0 \cdot 10^4$	ν_2 : 194	A : 214	− 9,3
				ν_4 : 300	B : 311	− 3,5
				ν_1 : 454	C : 454	0
				ν_3 : 785	D : 790	0
					760	
$SiCl_4$ . .	$3{,}1 \cdot 10^4$	$24{,}2 \cdot 10^4$	$3{,}6 \cdot 10^4$	ν_2 : 141	A : 148	− 4,7
				ν_4 : 230	B : 220	+ 4,5
				ν_1 : 422	C : 422	0
				ν_3 : 594	D : 608	− 2,3
$TiCl_4$ . .	$2{,}2 \cdot 10^4$	$22{,}0 \cdot 10^4$	$1{,}3 \cdot 10^4$	ν_2 : 110	A : 119	− 7,6
				ν_4 : 157	B : 139	+ 13,0
				ν_1 : 386	C : 386	0
				ν_3 : 471	D : 491	− 4,8
$SnCl_4$ . .	$2{,}0 \cdot 10^4$	$20{,}0 \cdot 10^4$	$1{,}0 \cdot 10^4$	ν_2 : 104	A : 104	0
				ν_4 : 129	B : 136	− 5,1
				ν_1 : 367	C : 367	0
				ν_3 : 382	D : 401	− 4,3

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, recht gut, indem die Fehler nur in ein paar Fällen 5% überschreiten. In Fig. 2 sind die berechneten Frequenzen als gestrichelte Linien aufgetragen. Die Konstante K_2 hat für die vier Chloride ungefähr denselben Wert, während K_1 und K' mit wachsendem Gewicht des Zentralatoms einen deutlichen Gang aufweisen. Der Zahlenwert von K' nimmt, wie zu erwarten war, mit wachsendem Gewicht des Zentralatoms rasch ab.

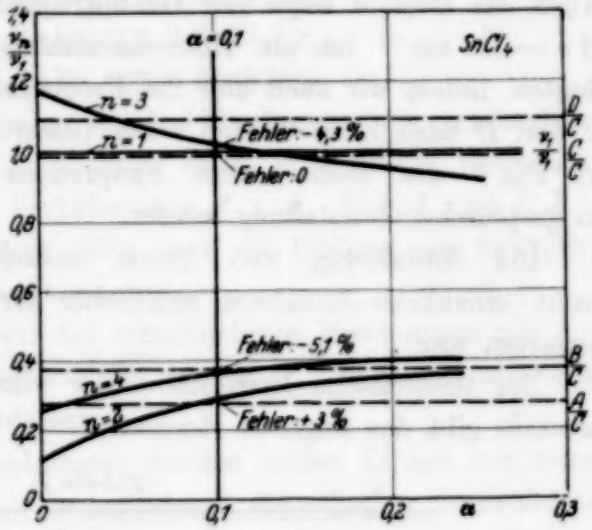


Fig. 6. $\frac{\nu_n}{\nu_1}$-Kurven für $SnCl_4$.

§ 4. Ramanspektrum und ultrarote Absorption. Ein interessantes Resultat der theoretischen Berechnungen des vorhergehenden Paragraphen ist es, daß die Frequenzen B und D für alle vier untersuchten Chloride *aktive* Frequenzen, während A und C *inaktive* Frequenzen sind. Die Frequenzen B und D sollten demnach im ultraroten Spektrum nachweisbar sein. Für CCl_4 ist die Frequenz D und für $SiCl_4$ sind

die beiden Frequenzen B und D von Marvin* beobachtet worden. Jedoch hat er das Ultrarotspektrum irrtümlich mit Hilfe von sechs Grundfrequenzen zu deuten versucht. Schaefer** hat kürzlich die richtige Deutung dieses Problems geliefert mit Hilfe von vier Grundfrequenzen, die er aus einer Arbeit von Daure entnommen hatte und die mit unseren gut übereinstimmen.

Die Ultrarotspektren der Moleküle $TiCl_4$ und $SnCl_4$ sind auch früher untersucht worden, die Grundfrequenzen wurden aber wegen ihrer tiefen Lage im Spektrum nicht beobachtet. Es ist jedoch möglich, die sämtlichen beobachteten Frequenzen als Kombinationen der von uns beobachteten Ramanfrequenzen anzusprechen. So sind z. B. in dem $TiCl_4$-Spektrum starke Absorptionsbanden als $2D$, $C+D$ und $B+3D$ zu deuten. In dem $SnCl_4$-Spektrum haben wir in ähnlicher Weise die stärksten Banden als $2D$, $3D$, $4D$, $C+D$, $3A+C$, $A+3C$ identifiziert.

Die gefundenen Linien in den Ultrarotspektren sind aber recht kleinzahlig, und eine neue Messung scheint deshalb wünschenswert zu sein.

§ 5. Einfluß des äußeren Atoms auf die Lage der Frequenzen. Um diese Frage zu untersuchen, wurde das Ramanspektrum des Zinntetrabromids aufgenommen. Wir haben schon in § 2 die Resultate zusammengestellt. Auch das Bromid zeigt vier Grundfrequenzen. Die schwache Frequenz $\Delta\nu = 157\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist als Kombinationsfrequenz $A+B = 152\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu deuten, indem wir auch hier die Frequenzen der Größe nach mit A, B, C und D bezeichnen werden. Des besseren Vergleichs halber geben wir in Fig. 7 die beobachteten Frequenzen des Chlorids und Bromids in graphischer Darstellung wieder.

Die Einführung von Brom anstatt Chlor bewirkt also eine recht erhebliche Abnahme sämtlicher Grundfrequenzen, wie auch zu erwarten war.

Die theoretische Berechnung der vier Grundfrequenzen des Tetrabromids gibt das folgende Resultat.

Tabelle 7.

ν_n ber.	ν_n beob.	Fehler %
ν_2: 61	A: 64	— 4,7
ν_4: 91	B: 88	+ 3,4
ν_1: 220	C: 220	0
ν_3: 271	D: 279	— 2,9

$K_1 = 1{,}38 \cdot 10^4$, $K_2 = 17{,}3 \cdot 10^4$, $K' = 1{,}38 \cdot 10^4$.

* H. H. Marvin, Phys. Rev. **34**, 161, 1912.
** Cl. Schaefer, l. c.

Die berechneten Frequenzen stimmen mit den beobachteten Frequenzen sehr gut überein, indem der Fehler höchstens 4,7% beträgt.

Auch bei dem Tetrabromid sind also *A* und *C* als *inaktive*, *B* und *D* als *aktive* Frequenzen zu betrachten.

§ 6. Über die Bildung gemischter Halogenide in Mischungen von $SnCl_4$ *und* $SnBr_4$. Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, knüpft sich an Mischungen zweier Halogenide desselben Metalls ein besonderes Interesse wegen der Möglichkeit einer Bildung gemischter Halogenide.

Die Existenz solcher gemischten Halogenide ist durch kryoskopische und ebullioskopische Messungen von M. Raeder (l. c.) wahrscheinlich gemacht. Die von Raeder angewandten Methoden können aber keine Anhaltspunkte für sichere Schlüsse geben, und wir haben deshalb, um dies Problem näher zu untersuchen, die Ramanspektren von Mischungen $SnCl_4 + SnBr_4$ in variierenden Mischungsverhältnissen aufgenommen. Wir haben schon in § 2 die Resultate zusammengestellt. Sie bedürfen aber einer näheren Besprechung. Wenn überhaupt Mischungsprodukte gebildet werden, muß man auf gemischte Halogenide der Form: $SnCl_3Br$, $SnCl_2Br_2$ und $SnClBr_3$ schließen. Es liegt weiter nahe, im voraus auf die Existenz leicht verschiebbarer Gleichgewichte von der folgenden Form zu schließen:

$$3\,SnCl_4 + SnBr_4 \rightleftarrows 4\,SnCl_3Br,$$
$$SnCl_4 + SnBr_4 \rightleftarrows 2\,SnCl_2Br_2,$$
$$SnCl_4 + 3\,SnBr_4 \rightleftarrows 4\,SnClBr_3.$$

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir drei Mischungen mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen der Komponenten $SnCl_4$ und $SnBr_4$ untersucht, nämlich in den molekularen Verhältnissen ***A 1:1***, ***B 1:3*** und ***C 3:1***, Je nach dem Mischungsverhältnis sollte dann die Bildung von $SnCl_2Br_2$, $SnClBr_3$ oder $SnCl_3Br$ bevorzugt werden.

In Fig 7 sind die Spektren der verschiedenen Mischungen mit denjenigen der reinen Komponente zusammengestellt. Die Resultate werden wir folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Spektren der Mischungen werden außer Linien der reinen Halogenide auch von neuen Linien aufgebaut, die offenbar neugebildeten Zwischenprodukten zugeschrieben werden müssen.

2. Die Linien der Ausgangsprodukte sind recht schwach gegenüber den neuen Linien. Daraus können wir schließen, daß erhebliche Mengen der reinen Halogenide umgesetzt sind.

3. Die Intensitätsvariationen der Linien der Zwischenprodukte in verschiedenen Mischungsverhältnissen zeigen deutlich, daß *drei* neue Molekülarten gebildet worden sind.

Um diese letzte Behauptung klarzumachen, haben wir in Tabelle 8 die Linien der gemischten Halogenide zusammengestellt, wobei die Linien der reinen Halogenide hier nicht mitgenommen sind. Diese Spektren sind in der Fig. 7 auch graphisch dargestellt (die drei letzten Spektren). Das Spektrum der gemischten Halogenide besteht aus fünf Hauptfrequenzen überwiegender Intensität *a*, *b*, *c*, *d* und *e*.

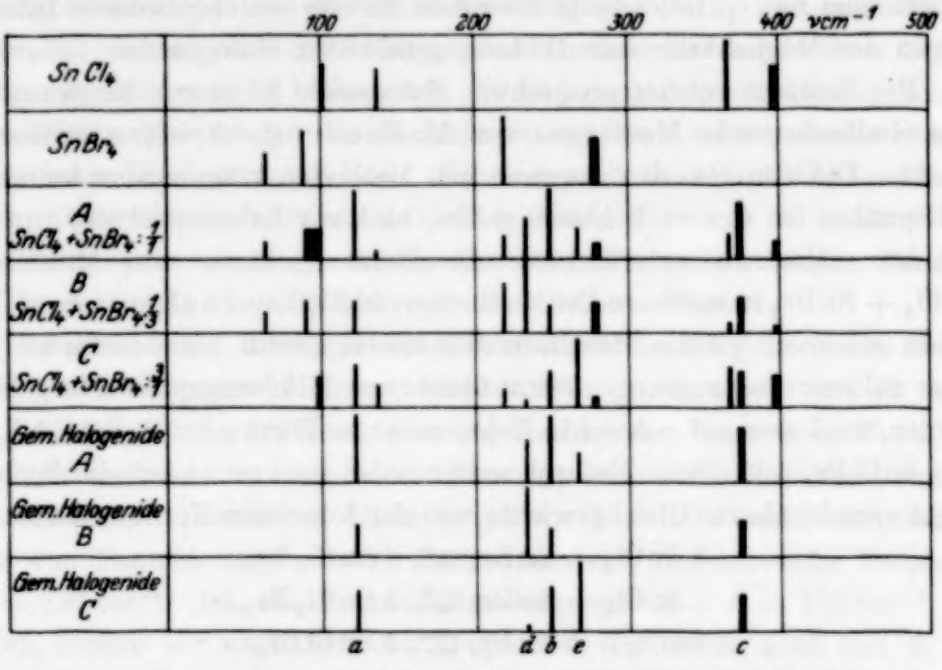


Fig. 7. Ramanspektren von $SnCl_4$, $SnBr_4$ und Mischungen $SnCl_4 + SnBr_4$.

Tabelle 8.

Mischung	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
A: $\frac{1\ SnCl_4}{1\ SnBr_4}$	120 (4)	247 (4)	375 ($2^1/_2$) breit	233 (2)	266 ($1^1/_2$)
B: $\frac{1\ SnCl_4}{3\ SnBr_4}$	121 (2)	248 (2)	377 (2) breit	234 (4)	—
C: $\frac{3\ SnCl_4}{1\ SnBr_4}$	123 (2)	249 (2)	372 (2) breit	232 (0)	268 (4)
Mittel	121	248	drei Linien	233	267

In der Mischung *A*: $\frac{1\ SnCl_4}{1\ SnBr_4}$ sind die beiden Frequenzen:

$$a = 121, \quad b = 248,$$

von hervorragender Intensität, während die Frequenzen

$$d = 233 \quad \text{und} \quad e = 267$$

recht schwach sind.

In der Mischung B: $\frac{1\,SnCl_4}{3\,SnBr_4}$ sind die Frequenzen a, b und c recht schwach. Die Frequenz e ist ganz verschwunden, während die Frequenz d jedoch sehr stark und ganz überwiegend hervortritt.

In der Mischung C: $\frac{3\,SnCl_4}{1\,SnBr_4}$ sind a, b und c wieder recht schwach. Hier ist aber die Frequenz d nahe verschwindend, während e sehr stark und hervorragend ist.

Wir können hieraus folgendes schließen: Es existieren in Mischungen von $SnCl_4$ und $SnBr_4$ leicht verschiebbare Gleichgewichte des früher erwähnten Typus. Es bilden sich drei gemischte Halogenide. In der Mischung A ist die Bildung von $SnCl_2Br_2$ bevorzugt, und wir müssen deswegen die Frequenzen a und b dieser Verbindung zuschreiben.

Das Mischungsverhältnis B verschiebt das Gleichgewicht in Richtung $SnClBr_3$. Wir werden deshalb die Frequenz d dieser Verbindung zuschreiben. Aus demselben Grunde müssen wir e als eine Frequenz der Verbindung $SnCl_3Br$ betrachten. Wir haben somit die folgenden Zuordnungen gefunden:

$$SnCl_2Br_2: \quad a = 121, \quad b = 248\,cm^{-1},$$
$$SnBr_3Cl: \quad d = 233\,cm^{-1},$$
$$SnBrCl_3: \quad e = 267\,cm^{-1}.$$

Die Messungen der Frequenz C um 375 und die Schätzungen der Intensitäten sind wegen der naheliegenden $SnCl_4$-Frequenzen ungenau. Die Zuordnung kann deshalb nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Linie ist breit und das Schwärzungsmaximum hat für die verschiedenen Mischungen nicht ganz dieselbe Lage. Wir hatten zuerst diese Frequenz dem Molekül $SnCl_2Br_2$ zugeordnet. Mehrere Tatsachen deuten aber dahin, daß wir es in diesem Falle mit mehreren einander naheliegenden Frequenzen zu tun haben. Wir kommen auf die Zuordnung dieser Frequenzen weiter unten zurück.

Die Frequenz $\nu_1 = 220\,cm^{-1}$ des reinen Tetrabromids wird nach der Theorie den Schwingungen der äußeren Atome im Verhältnis zu dem unveränderten Schwerpunkt des Moleküls zugeschrieben. Es ist interessant, festzustellen, wie diese Frequenz durch Einführung von Chloratomen statt der Bromatome regelmäßig zunimmt. So haben wir die folgenden Frequenzen beobachtet:

$$SnBr_4: 220\,cm^{-1}, \qquad SnBr_3Cl: 233\,cm^{-1},$$
$$SnBr_2Cl_2: 248\,cm^{-1}, \qquad SnBrCl_3: 267\,cm^{-1}.$$

Diese Frequenzen sind in der Fig. 8 graphisch dargestellt. Die gesetzmäßige Variation der Frequenzen durch Einführung von Chloratomen geht aus dieser Figur besonders klar hervor und spricht deutlich für die Richtigkeit der Zuordnung.

Wir dürfen diese Frequenzen den Schwingungen der Bromatome zuschreiben. Dafür spricht auch die Tatsache, daß in $SnCl_4$ keine diesen Frequenzen naheliegende Schwingung beobachtet wurde.

Die Frequenz $\nu_1 = 367$ des $SnCl_4$ ist als Schwingung der Chloratome zu identifizieren. Es liegt dann nahe, die breite Linie der gemischten Halogenide um 375 als dreifach anzunehmen und in Analogie mit den Brom-

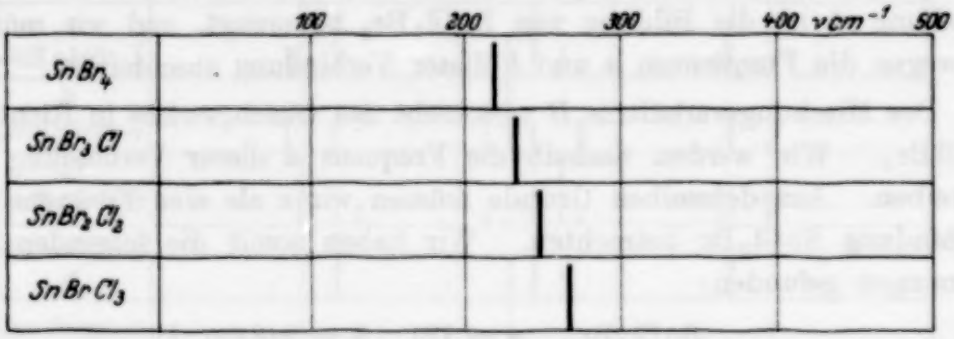


Fig. 8. Bromschwingungen der gemischten Halogenide.

schwingungen diese drei Frequenzen den Schwingungen der Chloratome der Moleküle $SnCl_3Br$, $SnCl_2Br_2$ und $SnClBr_3$ zuzuschreiben. Dafür spricht der kleine Abstand dieser Frequenzen von der Frequenz ν_1 des $SnCl_4$, die Breite der Linie, und die gesetzmäßige Variation der Lage des Linienmaximums in verschiedenen Mischungen.

Weitere Schwingungsmöglichkeiten der gemischten Moleküle sind natürlich zu erwarten. Diese Schwingungen sind offenbar schwach und wurden mit dem angewandten recht lichtschwachen Spektrographen nicht mit Sicherheit beobachtet.

In einer folgenden Arbeit werden wir über andere Systeme gemischter Halogenide berichten.

Zum Schluß möchten wir dem „Fridtjof Nansens Fond", der unsere Arbeit mit Geldmitteln in wertvoller Weise unterstützt hat, herzlich danken.

Nidaros (Trondhjem), Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Oktober 1930.

Messungen von Voltaspannungen zwischen reinen Metallen*.

Von **Heinrich Kösters** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1930.)

Voltaspannungen zwischen den Metallen Wolfram, Tantal, Molybdän, Nickel, Kupfer und Chrom werden nach der von Mönch angegebenen Methode in bestem Hochvakuum gemessen. Mit einer Hochfrequenzanlage werden die Metalle längere Zeit geglüht, um sie von absorbierten und okkludierten Gasen zu befreien. Während des Glühens und während der Messung befindet sich das Versuchsrohr in flüssiger Luft. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Voltaspannungen mit den Differenzen der Elektronenaustrittsarbeiten.

Die Kenntnis von Voltaspannungen zwischen reinen Metalloberflächen hat besonders wegen ihrer Beziehung zu den glühelektrischen und photoelektrischen Erscheinungen ein großes Interesse. Wegen der Schwierigkeiten, die der Herstellung einer wirklich sauberen Metalloberfläche entgegenstehen, weichen die Ergebnisse aller bisherigen Messungen stark voneinander ab. Nur die im Hochvakuum ausgeführten Messungen, bei denen die Versuchsmetalle durch Glühen von adhärierenden Schichten und adsorbierten und okludierten Gasen befreit werden, scheinen überhaupt die Möglichkeit zu geben, Voltaspannungen als Materialkonstanten zu bestimmen. Alle anderen Methoden, die in Luft oder einem bestimmten Gas arbeiten, können nur Voltaspannungen gasbeladener Oberflächen liefern, die bekanntlich erheblich andere Werte zeigen und keine Rückschlüsse auf die tatsächliche Voltaspannung Metall—Metall gestatten. Die Abhängigkeit der Voltaspannung von der Gasbeladung ist aus vielen Arbeiten bekannt und insbesondere von E. Dubois in mehreren Arbeiten untersucht worden**. Je nach der Art des Gases findet er Veränderungen der Voltaspannungen bis zu mehreren Zehntel Volt. Die ersten Messungen zur Bestimmung der Voltaspannung zwischen entgasten Metallen sind von Vieweg*** nach der bekannten Kelvinschen Kondensatormethode ausgeführt worden. G. Mönch**** untersuchte die Voltaspannung zwischen

---

* Statt der Bezeichnung Voltaspannung findet man in vielen Arbeiten die Bezeichnung Kontaktpotential. Diese Bezeichnung ist jedoch nicht eindeutig, da sie sowohl für die Galvanispannung — die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Leiter — wie für die Voltaspannung — die Potentialdifferenz zwischen Oberflächen im Dielektrikum und Vakuum — benutzt wird.

** E. Dubois, C. R. **184**, 1424, 1927; **186**, 1832, 1928; **189**, 93, 1929; **189**, 1260, 1929.

*** R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146, 1924.

**** G. Mönch, ZS. f. Phys. **47**, 522, 1926.

den Metallen Platin, Gold, Kupfer, Eisen, Nickel und erhält, wahrscheinlich auf Grund anderer Vakuumbedingungen, wesentlich andere Ergebnisse als Vieweg. Auf diese beiden Arbeiten soll später noch zurückgekommen werden. Messungen zwischen Wolfram — thoriertem Wolfram — cäsiumbedecktem Wolfram und Wolframoxyd liegen vor von Langmuir und Kingdon*, an thorierten Wolframfäden auch von Neill B. Reynolds**. E. Patai*** führte Messungen zwischen Natrium—Molybdän und Wolfram—thoriertem Wolfram aus.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Pringsheim im Anschluß an die schon erwähnte Arbeit von G. Mönch ausgeführt. Sie setze sich zur Aufgabe, an möglichst sauberen, gut definierten Oberflächen reiner Metalle Voltaspannungen zu messen und sie, wenn möglich, mit glühelektrischen und photoelektrischen Daten in Beziehung zu setzen.

Methode. Von Mönch sind zur Messung von Voltaspannungen zwei Methoden ausgearbeitet worden. Die erste Methode ist, was Herrn Mönch entgangen war, schon früher von A. Becker**** zur Messung von in Photozellen auftretenden Voltaspannungen benutzt worden. Es wird die Spannung V zwischen einer Glühkathode und einem Gitter bestimmt, bei der der Elektronenstrom zum Gitter gerade Null wird. Wird die Spannung um den Betrag V_1 erhöht, so treten die Elektronen mit der Höchstgeschwindigkeit V_1 durch das Gitter und gelangen zur Anode. Sucht man jetzt die Gegenspannung V_2 auf, bei der der Strom zwischen Gitter und Anode wieder Null wird, so ist $V_1 - V_2$ die Voltaspannung zwischen Anode und Gitter. In der vorliegenden Arbeit wurde die zweite im folgenden beschriebene Methode benutzt, da sie nach den Erfahrungen von Mönch zuverlässigere Ergebnisse zu geben scheint.

Es wird zwischen einer Glühkathode und einer Anode die Emissionskennlinie, d. h. die Abhängigkeit des Anodenstroms von der Anodenspannung, aufgenommen. Innerhalb des steilen Anstiegs ist der Anodenstrom bekanntlich nur von der äußeren Spannung abhängig, die sich in jedem Falle zusammensetzt aus dem Voltapotential des Metalls V_1 und der angelegten variablen Spannung V. Wird jetzt die Anode durch eine andere mit einem anderen Voltapotential V_2 ersetzt und die Emissionskennlinie von neuem aufgenommen, so verschiebt sich die zweite Kurve in allen

* I. Langmuir u. K. H. Kingdon, Phys. Rev. **34**, 129, 1929.

** B. Reynolds, ebenda **35**, 158, 1930.

*** E. Patai, ZS. f. Phys. **59**, 697, 1930 (und **63**, 444, 1930, eine inzwischen erschienene ausführlichere Arbeit, die auch Messungen an anderen Metallen enthält).

**** A. Becker, Ann. d. Phys. **78**, 83, 1925.

Punkten um den Betrag $V_1 - V_2$, der die Differenz der Voltapotentiale beider Anoden, also die Voltaspannung angibt. Die Lage beider Kurven ist außerdem noch abhängig von dem Voltapotential der Kathode. Es muß also vorausgesetzt werden, daß sich das Potential der Kathode während der Aufnahme der Kurven nicht ändert, weil eine Änderung des Kathodenpotentials ebenfalls eine Verschiebung der Kurven ergeben würde. Ändert sich das Voltapotential einer Anode auf Grund einer Änderung des Oberflächenzustandes, so muß die neu aufgenommene Kurve gegen die erste verschoben sein, und der Abstand beider gibt die absolute Änderung des Oberflächenpotentials. Eine Verschiebung nach links bedeutet, daß die Oberfläche elektropositiver geworden ist, eine Verschiebung nach rechts, daß sie negativer geworden ist. Fig. 1 gibt solche Meßkurven an vier verschiedenen Metallen wieder.

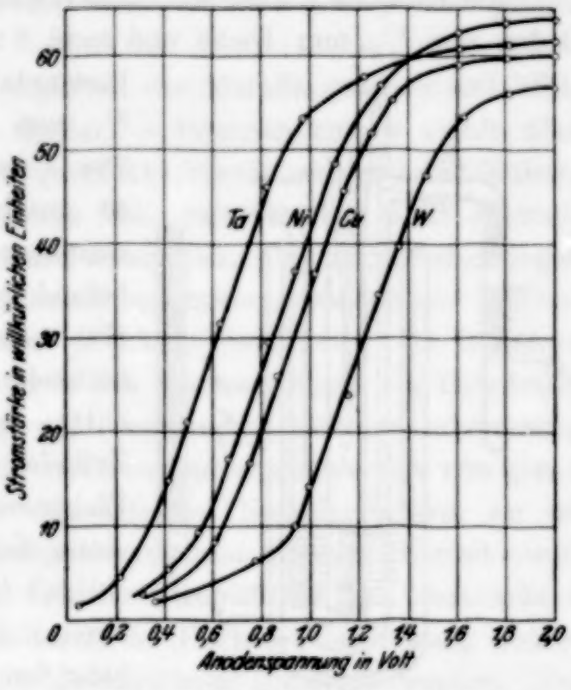


Fig. 1. Emissionskennlinien des Rohres bei vier verschiedenen Anoden.

Auf der Ordinate ist die Emissionsstromstärke in willkürlichen Einheiten und auf der Abszisse die angelegte Spannung in Volt aufgetragen.

Aus der Darstellung ist zu ersehen, daß der Sättigungsstrom bei den einzelnen Kurven verschieden ist. Jedoch war die für die Messung wichtige Lage des steilen Anstiegs sowie die Neigung der Kurven in hohem Grade vom Sättigungsstrom unabhängig.

Um die Betrachtung dieser Verschiebung zu vereinfachen, soll im weiteren ein willkürlicher Nullpunkt für die Potentiale angenommen werden, von dem nur bestimmt sei, daß die Voltapotentiale aller Metalle negativ gegen diesen Nullpunkt sind. Anstatt zu sagen, eine Oberfläche wird elektronegativer, soll dann stets gesagt werden, das Potential wächst, und für elektropositiver werden, das Potential nimmt ab*.

* Anmerkung bei der Korrektur: Wie Mönch (ZS. f. Phys. **65**, 233, 1930) kürzlich gezeigt hat, geben die hier beschriebene und die Kelvinsche Methode unter sonst gleichen Bedingungen vollkommen übereinstimmende Resultate.

Apparatur. Bei der Konstruktion der Apparatur wurde vor allem Wert auf Erzielung eines guten Vakuums gelegt. Es mußten daher alle überflüssigen Metallteile vermieden werden, und es durften keine Schliffe oder Hähne sich auf der Hochvakuumseite hinter der Ausfriertasche befinden. Außerdem mußte die Möglichkeit bestehen, die ganze Apparatur mit flüssiger Luft kühlen zu können, um die durch das Glühen der Metalle frei gewordenen kondensierbaren Gase sofort zu binden. Der innere Aufbau des Rohres ist aus Fig. 2 zu ersehen.

Als Kathode diente ein vertikal ausgespannter Wolfram- oder Tantalfaden von $^1/_{10}$ mm Dicke und rund 6 mm Länge, der in der Mitte eine horizontal liegende Windung von ungefähr $^3/_{10}$ mm innerem Durchmesser bildete. Die Temperatur des Glühfadens war stets so gewählt, daß nur diese eine Windung nennenswert emittierte. Um den Glühfaden befand sich ein Nickelzylinder (*K*), der in Höhe der Windung einen rund herumlaufenden Schlitz (*S*) von $^1/_{10}$ mm Breite hatte. In seinem oberen Teil enthielt der Zylinder einen zweiten Glühfaden, der als Elektronenquelle für das Ionisationsmanometer diente. Der obere Teil des Zylinders enthielt fünf weitere Schlitze (*G*) von 1 mm Breite, die sich vor dem zweiten Faden befanden und das Gitter des Ionisationsmanometers bildeten. Durch diese Doppelbenutzung des Kathodenzylinders wurde es möglich, den Druck fast an derselben Stelle zu messen, an der auch die Voltaspannungen gemessen wurden. Als Anoden (*A*), zwischen denen die Voltaspannungen gemessen wurden, dienten Zylinder von 12 mm innerem Durchmesser und 8 bis 10 mm Höhe. Sie hatten in den meisten Fällen eine Stärke von $^1/_{10}$ mm. Die einzelnen Zylinder waren an einem gemeinsamen Rahmen im Abstand von 12 mm angeschweißt und konnten vor den Meßschlitz gezogen oder zum Ausglühen in den unteren Teil des Rohres hinabgelassen werden. Die Bewegung der Zylinder geschah magnetisch. Von dem Anodenrahmen lief ein Galvanometerbändchen durch eine Nickeldrahtöse (*Ö*) zu einem im Ansatz (*C*) befindlichen eisernen Gegengewicht, das durch eine übergeschobene Spule bewegt werden konnte. Zur Vermeidung störender Gasabgabe war das Eisenstückchen in Glas ein-

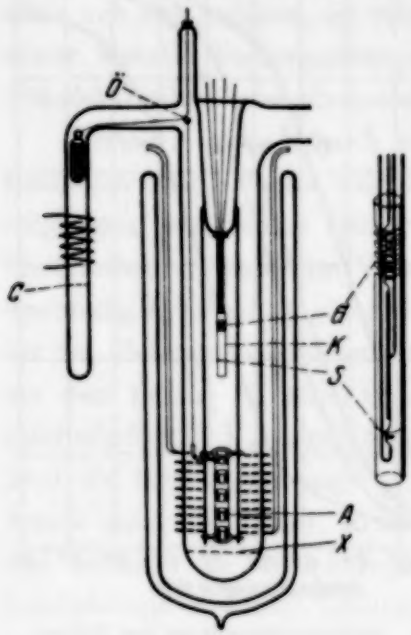


Fig. 2.

geschmolzen. Dieser Teil der Apparatur mußte mit großer Präzision ausgeführt werden, da selbst kleine Differenzen der Abstände Anode—Kathode die Neigung der erhaltenen Kurven stark änderte und die Meßgenauigkeit unter das erforderliche Maß sinken ließ.

Daß sich diese notwendige Genauigkeit erreichen ließ, ist nicht zum wenigsten der guten Arbeit des Glasbläsers Schmidt zu danken. Der oberste Zylinder diente als Vergleichszylinder und als Anode für das Ionisationsmanometer. Befand sich der Vergleichszylinder vor dem Gitter des Ionisationsmanometers, so befand sich der erste Meßzylinder gerade vor dem Meßschlitz.

Hochfrequenzheizung. Das Ausglühen der Metalle geschah mit Hilfe eines Löschfunkensenders. Eine Spule des Resonanzkreises wurde über den unteren Teil des Versuchsrohres gesteckt. Wurde während des Glühens und während der Messung das ganze Rohr mit flüssiger Luft gekühlt, so befand sich die Spule auch in dem Dewargefäß. Um möglichst geringen Widerstand bei großer Wickelungsdichte zu erzielen, war sie aus Kupferband vom Querschnitt $2 \times 15\,\text{mm}^2$ hochkant gewickelt. Als Indikator für die Stromstärke im Resonanzkreis des Senders diente ein Hitzdrahtamperemeter. Zur Bestimmung der Temperatur der auszuheizenden Anodenzylinder wurde ein besonderes Versuchsrohr angefertigt von genau gleichen Dimensionen, aber fest angeordneten Nickelzylindern, an die ein Platin—Platinrhodium-Thermoelement angeklemmt war. Hiermit wurde die Abhängigkeit der Temperatur von der Stromstärke im Resonanzkreis bestimmt. Wegen der Störungen durch die Hochfrequenzheizung konnte nur nach Abschalten derselben der Thermostrom gemessen werden. Der hierdurch entstandene Fehler ist jedoch sehr klein, da mit dem Zeissschen Schleifengalvanometer, wegen seiner fast aperiodischen schnellen Einstellung, sicher innerhalb einer halben Sekunde nach Abschalten der Heizung gemessen werden konnte. Der durch schlechte Wärmeleitung zum Thermoelement hervorgerufene Fehler konnte durch Beobachtung des Nickelschmelzpunkts ungefähr bestimmt werden. Die Temperatur wurde in diesem Punkte 60° zu niedrig gemessen. Die höchst erreichbare Temperatur betrug 1500°. Während längerer Betriebszeit konnten 1300° bei Ventilatorkühlung und 1100° bei Kühlung des ganzen Rohres in flüssiger Luft jedoch nicht überschritten werden.

Pumpaggregat. Um die beim Ausglühen abgegebenen Gase möglichst rasch absaugen zu können, war die Apparatur mit einem 3 cm starken Rohr über Ausfriertasche und Quecksilberabschluß mit einer Dreistufenstahlpumpe von Leybold verbunden. Die Gesamtlänge der Pumpleitung

betrug ungefähr 50 cm. Die Messung mittlerer Drucke geschah mit einem Mac Leod. Als Vorvakuumpumpe diente eine Kapselpumpe.

Schaltung. Die benutzte Schaltung ist aus Fig. 3 zu ersehen.

Zur Aufnahme der Emissionskennlinien wurde die Wippe (S) mit dem Potentiometer (P) und das Elektrometer (E) mit der Anode (A) verbunden. Durch das Potentiometer konnte jetzt das Potential der Kathode verändert werden, während die Anode an Erde lag. Gleichzeitig war hierbei der Kathodenzylinder leitend mit dem Glühfaden verbunden, so daß er — bis auf den Spannungsabfall im Glühfaden — dasselbe Potential wie dieser hatte. Als Elektrometer diente bei den ersten Messungen ein Dolezalek-Quadrantelektrometer, mit dem Aufladezeiten gemessen wurden. Da

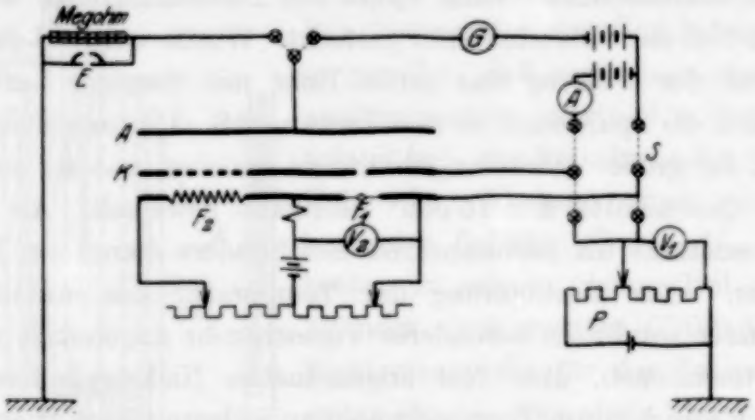


Fig. 3.

jedoch die Aufnahme der Kurven mit dieser Anordnung zu langsam ging und aus noch zu besprechenden Gründen möglichst schnell gemessen werden mußte, wurde später mit einem Lindemann-Quadrantelektrometer der Firmen Spindler und Hoyer direkt der Spannungsabfall an einem Widerstand gemessen. Die Empfindlichkeit betrug bei einer Quadrantenspannung von 58 Volt bis 60 Volt 250 bis 400 Skalenteile/Volt. Das Instrument stellt sich außerordentlich schnell ein, so daß die zur Aufnahme einer Kurve nötige Zeit auf $^1/_5$ herabgesetzt werden konnte. Das Voltmeter (V_2) diente zur Prüfung der Konstanz der Glühfadenspannung. Sollte das Ionisationsmanometer benutzt werden, so mußte der Schalter (S) umgelegt werden und das Galvanometer (G) wurde an die Anodenzuführung gelegt.

Gang der Messung. Von entscheidender Bedeutung für den Verlauf und besonders für die Reproduzierbarkeit der Messungen war die Herstellung und Vorbehandlung des Rohres und der Zylinder. Die Gefahr, durch das Reinigungsmittel die Oberfläche zu verunreinigen, ist außer-

ordentlich groß. Ältere Arbeiten zeigen, daß sich durch Kochen in Öl und durch ähnliche Methoden die Voltaspannungen zum Verschwinden bringen lassen*. Die größte Sicherheit, reine Oberflächen zu erzielen, scheint ein einfaches Abspritzen der Metalle mit reinem Quarzsand durch Gebläse zu geben. Ein Verfahren, das mir von Herrn Ramsauer** empfohlen wurde.

Da das Rohr keinen Schliff hatte, sondern nach dem Einsetzen der Zylinder jedesmal neu zugeschmolzen wurde, kam es vor, daß durch die hineinschlagende Flamme die Oberflächen verdorben wurden. Es wurde deshalb folgendermaßen beim Einsetzen verfahren: Das Versuchsrohr wurde vollständig fertiggestellt und zugeschmolzen, ohne daß sich die zu messenden Zylinder darin befanden, dann wurde die Kappe (*X*) und der Ansatz (*C*) abgesprengt und längere Zeit Wasserdampf durch das Rohr geblasen, um das Glas möglichst von Alkali zu befreien. Inzwischen wurden die Zylinder fertiggestellt, gerichtet und mit dem Sandstrahlgebläse abgeblasen. Dann wurden sie eingesetzt und die genau passenden Kappen (*X* und *C*) an das Rohr angeschmolzen. In üblicher Weise wurde dann das Rohr an der Pumpe im elektrischen Ofen ausgeheizt. Die zum Ausheizen nötige Zeit betrug bis zum Erreichen eines Klebevakuums bei heißem Ofen meistens 4 bis 6 Stunden. Mit Hilfe der Wirbelstromheizung wurde der Kathodenzylinder längere Zeit bis auf Rotglut ausgeheizt. Jetzt wurden je nach Absicht die zu messenden Metalle Glühungen von verschiedener Dauer und verschiedener Temperatur unterworfen und sofort nach dem Glühen der Druck gemessen. Eine reguläre Eichung des Ionisationsmanometers ist nicht durchgeführt worden. Bei dem am Mac Leod noch gerade meßbaren Druck von $2 \cdot 10^{-6}$ betrug der Ionenstrom 3 bis $5 \cdot 10^{-7}$ Amp., der Elektronenstrom betrug stets $2 \cdot 10^{-3}$ Amp. Der Druckanstieg nach dem Glühen war zu Beginn stets sehr erheblich, überstieg bei vorsichtiger Behandlung jedoch niemals die Grenzen des Klebevakuums am Mac Leod. Während des Glühens wurde das Rohr zuerst mit einem Ventilator gekühlt, so daß die Temperatur an den heißen Stellen der Glaswände 70° nicht überschritt. Zu Anfang änderten sich die Voltaspannungen unter dem Einfluß des Glühens sehr erheblich. Nach ungefähr 3 bis 6 Stunden stellten sich in den meisten Fällen Grenzwerte ein, deren Konstanz je nach Art der Metalle verschieden war. Innerhalb einer Minute nach dem Glühen kamen Änderungen bis zu $^1/_{10}$ Volt vor. Es mußte daher mit möglichster Beschleunigung gemessen werden. Befanden sich mehr als zwei Zylinder im Rohre, deren

* J. Brown, Phil. Mag. **5**, 591, 1903. M. de Broglie, C. R. **152**, 696, 1911.
** Siehe W. Ende, Phys. ZS. **30**, 477, 1929.

Kurven nacheinander aufgenommen wurden, so war die Zeit zwischen Glühen und Messen bei den einzelnen Zylindern natürlich nennenswert verschieden. Um hier einen Ausgleich zu schaffen, wurde die Messung nach jedem Glühen mit einem anderen Zylinder begonnen. War so ein ungefährer Wert ermittelt, so wurde das ganze Rohr in flüssige Luft getaucht und die Metalle wurden weiterhin geglüht. Die Glühzeiten in flüssiger Luft schwankten zwischen ein und drei Stunden. Eine schnelle Änderung der Voltaspannungen nach dem Glühen war jetzt nicht mehr zu bemerken. Die erhaltenen Endwerte blieben über mehrere Stunden konstant.

Messungen an Nickel und Kupfer. Die ersten Messungen wurden zwischen Nickel und Kupfer ausgeführt. Die Herkunft des Kupfers ist unbekannt.

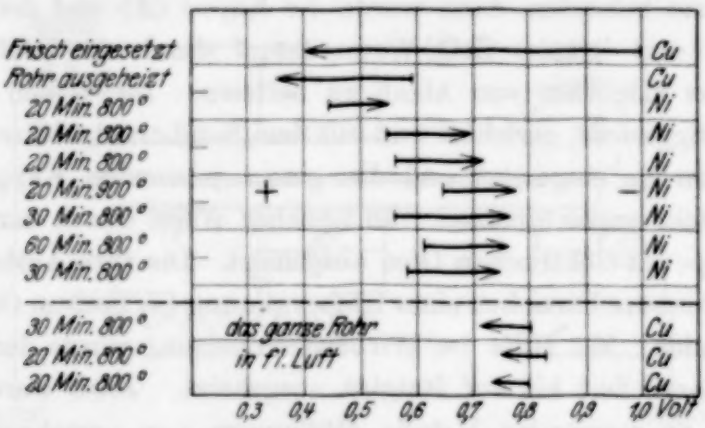


Fig. 4. Änderung der Voltaspannungen von Ni und Cu beim Glühen.

Das Nickel war sogenanntes Vakuumnickel von Heraeus, Hanau. Zur Darstellung des Verlaufs der Voltaspannungen zwischen Nickel und Kupfer in Abhängigkeit von der Entgasung ist in Fig. 4 eine für ihr Verhalten typische Meßreihe wiedergegeben.

Die Länge der Pfeile gibt die Voltaspannung zwischen beiden Metallen, und die Verschiebung der Endpunkte die Änderung der Voltapotential-Werte der einzelnen Metalle gegenüber dem konstanten Potential der Kathode an, der Anfangswert der Messung an Kupfer wurde willkürlich als Bezugspunkt gewählt. Der Strich am Ende des Pfeiles gibt jeweils die Stellung des Kupfers, die Spitze die Stellung des Nickels an. Um festzustellen, ob schon das Ausheizen des Rohres bei 360° einen Einfluß auf die Voltaspannung hätte, wurde bei dieser Meßreihe schon vor dem Ausheizen des Rohres gemessen. Die Werte der Voltaspannungen zwischen frisch eingesetzten Metallen differierten bei den einzelnen Meßreihen natürlich sehr stark, da ihre Oberflächen trotz der sorgfältigen Vorbehandlung immer noch schlecht definiert sind. Bis auf eine einzige Ausnahme

war jedoch das Potential des Kupfers zu Anfang stets größer als das des Nickels. Es zeigte sich hier auch ein Unterschied, je nach der Vorbehandlung der Metalle. Die zu Beginn der Arbeit verwandten, mit Schmirgelpapier gereinigten Metalle wiesen im allgemeinen eine kleinere Voltaspannung auf, als die mit dem Sandstrahlgebläse abgeblasenen. Es ist wahrscheinlich, daß erstere durch den Leim des Schmirgelpapiers gleichmäßig verunreinigt werden. In allen Angaben sind deshalb hier nur Werte abgeblasener Metalle verwandt worden, da sich nicht sagen läßt, wie weit die Entfernung solcher Verunreinigungen durch Glühen möglich ist.

Fig. 4, Spalte 2 gibt den Einfluß des Ausheizens des Rohres auf die Voltaspannung wieder. Die Voltaspannung ist wesentlich kleiner geworden und das Potential ist bei beiden Metallen geringer geworden. Die Größe dieser Absolutverschiebung ist allerdings gerade in diesem Falle nicht sicher zu bestimmen, weil ja beim Ausheizen des Rohres auch die Kathode und der Vergleichszylinder mit erwärmt wurden und wahrscheinlich ihr Potential änderten. Durch zahlreiche Kontrollversuche konnte jedoch diese Verschiebung sicher nachgewiesen werden. Beim Ausheizen des Rohres oder beim schwachen Glühen wurden die Voltapotentiale des Kupfers stets und die des Nickels in den meisten Fällen kleiner. Ließ man die Metalle längere Zeit im Vakuum stehen, so blieben die erreichten Werte ziemlich ungeändert. Selbst Einlassen von Luft durch die gekühlte Ausfriertasche hatte keinen Einfluß. Sobald jedoch die flüssige Luft von der Ausfriertasche genommen und diese mit der Hand erwärmt wurde, so wurden die Voltaspannungen wieder größer. Es besteht somit die größte Wahrscheinlichkeit, daß die Anfangswerte hauptsächlich durch Wasserschichten oder jedenfalls durch Gase, die bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert sind und die verhältnismäßig leicht zu entfernen sind, bestimmt werden.

Wurden so zu Anfang die Voltaspannungen kleiner, so wurden sie bei weiterem Glühen wieder größer (Fig. 4, Spalte 3 bis 12). Es kann diese Änderung nur auf Entfernung von adsorbierten und okludierten Gasen zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu den anfänglichen Änderungen machte längeres Stehen im Vakuum oder Einlassen von Luft diese Änderung wieder rückgängig.

Nach einer Glühzeit von ungefähr einer Stunde bei 800° war bei Nickel und Kupfer keine Drucksteigerung nach dem Glühen mehr meßbar. Es setzte aber sofort wieder Gasabgabe ein, sobald die Glühtemperatur erhöht wurde. Der anzuwendenden Temperatur war jedoch wegen des hohen Dampfdrucks des Kupfers schon mit 900° eine Grenze gesetzt, weil die

Möglichkeit einer Verunreinigung des Nickels oder der anderen zu messenden Metalle durch verdampfendes Kupfer sehr groß war. In den meisten Fällen konnte beim Kupfer trotz stundenlangen Glühens noch Gasabgabe bei Temperaturerhöhung nachgewiesen werden. Es scheint deshalb zweifelhaft, ob überhaupt Kupfer mit dieser Apparatur genügend entgast werden könnte, jedenfalls zeigt die Veränderung der Voltaspannungen, daß der Einfluß einer Glühung von 10 Minuten Dauer bei 950°, wobei das Kupfer schon stark verdampfte, einer mehrstündigen Glühung bei 800° gleichkam.

Die Unsicherheit der Ergebnisse ist zu einem großen Teil auf diese schlechte Entgasungsmöglichkeit und zu einem anderen Teil darauf zurückzuführen, daß nach dem Glühen die Metalle sofort wieder Gase absorbieren

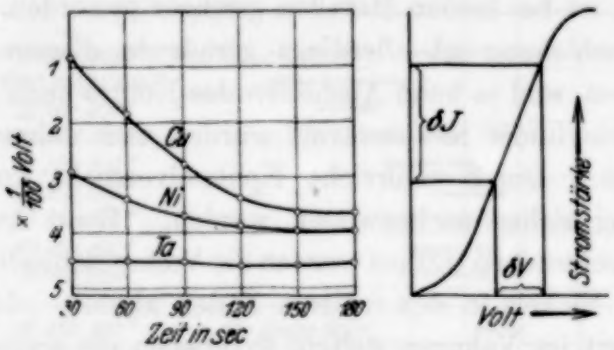


Fig. 5a. Fig. 5b.

Änderung der Voltaspannungen durch erneute Gasbeladung.

und sich die Voltapotentiale änderten. Eine Messung dieser Änderung wurde folgendermaßen vorgenommen: War die Lage der Kurven durch vorhergehende Messungen ungefähr bekannt, so wurde die Spannung des Potentiometers so eingestellt, daß beim Einschalten des Elektrometers der halbe Sättigungsstrom zu erwarten war. (Es wurde auf die Anodenspannung eingestellt, die der Mitte der Charakteristik zugehörte.) Dann wurde nach Ausschaltung der Hochfrequenzheizung und Hochziehen der Zylinder vor den Meßschlitz möglichst ohne Verzug die Änderung des Emissionsstroms mit der Zeit gemessen und aus der bekannten Steilheit die entsprechende Spannungsänderung bestimmt. Fig. 5 gibt eine solche Messung wieder. Fig. 5b zeigt, wie aus einer Änderung des Emissionsstroms bei konstanter äußerer Spannung die Änderung des Voltapotentials bestimmt werden kann.

Auf der Ordinate ist die berechnete Spannungsänderung, auf der Abszisse die Zeit in Sekunden nach Abschalten der Glüheinrichtung aufgetragen. Die Abstände zwischen den einzelnen Kurven sind willkürlich und entsprechen nicht gemessenen Voltaspannungen.

Tabelle 1, Spalte 1 gibt die Endergebnisse der Messungen an Nickel und Kupfer mit Ventilatorkühlung wieder*.

Tabelle 1. $V_{Ni} - V_{Cu}$.

Ventilatorkühlung	In flüssiger Luft
− 0,17	+ 0,166
− 0,24	+ 0,05
− 0,09	+ 0,08
− 0,16	+ 0,095
− 0,16	+ 0,1

Wurde darauf das Glühen fortgesetzt, während sich das ganze Rohr in flüssiger Luft befand, so ergaben sich grundsätzlich andere Werte, und zwar war das Potential des Kupfers jetzt stets größer als das des Nickels. Es scheint diese Veränderung zum größten Teil auf einer Änderung des Kupfers zu beruhen, jedoch kann nicht sicher gesagt werden, ob nicht auch Nickel seinen Wert ändert. Die sonst nach dem Glühen gemessene schnelle Änderung durch Wiederbeladung mit Gas wurde nicht mehr beobachtet. Die erhaltenen Werte blieben auf Stunden konstant. Tabelle 1 Spalte 2 gibt die bei Kühlung in flüssiger Luft erhaltenen Werte wieder.

Zur besseren Anschauung des Verlaufs einer solchen Messung, bei der anfangs nur die Ausfriertaschen, im letzten Teil auch das Beobachtungsrohr selbst mit flüssiger Luft gekühlt war, ist in Fig. 6 eine vereinfachte, allerdings nicht streng richtige Darstellung gewählt worden. Auf der Ordinate sind die Voltaspannungen bezogen auf das Potential des Vergleichszylinders, und auf der Abszisse die Zeit, während der die Metalle geglüht wurden, aufgetragen. Die zwischen den einzelnen Glühungen liegenden Zeiten, in denen in vielen Fällen sicher eine Änderung der Voltaspannungen durch Gasbeladung stattfand, konnten nicht berücksichtigt werden. Fig. 7 gibt anschließend an Fig. 6 den Einfluß längeren Stehens der Metalle im Vakuum wieder. Die flüssige Luft befand sich jetzt nur noch an der Ausfriertasche. Beim letzten Teil der Kurve ist die Apparatur überhaupt nicht mehr gekühlt.

Die Tatsache, daß bei den Messungen in flüssiger Luft andere Werte erhalten wurden, ist sicher darauf zurückzuführen, daß der Druck durch die Kühlung noch erheblich verbessert wurde und daß die beim Glühen abgegebenen Gase sofort an den Wänden niedergeschlagen wurden. Die Verbesserung des Druckes konnte durch das Ionisationsmanometer noch

* Sämtliche in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Werte sind Mittelwerte der zwei oder drei letzten Messungen einer Meßreihe.

gut nachgewiesen werden. Allerdings lag der Druck jetzt an der Grenze des Meßbaren.

Messungen an elektrolytisch niedergeschlagenen Nickel- und Kupferschichten. Bei den im vorigen Kapitel angegebenen Messungen zeigte es sich, daß ein Kupferzylinder von $^1/_{10}$ mm Dicke sich nicht genügend entgasen ließ. Es wurden daher zu folgenden Messungen Zylinder aus Vakuumnickel benutzt, die elektrolytisch mit einer Kupferschicht von $^1/_{100}$ mm Dicke überzogen waren. Gleichzeitig hat man hier den Vorteil, daß die Reinheit des Kupfers größer ist, und daß die Temperaturbestimmung zuverlässiger ist. Die Temperatureichung war ja für Nickel

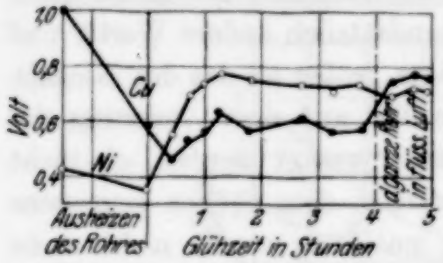


Fig. 6. Einfluß des Glühens auf die Voltaspannungen von Ni und Cu.

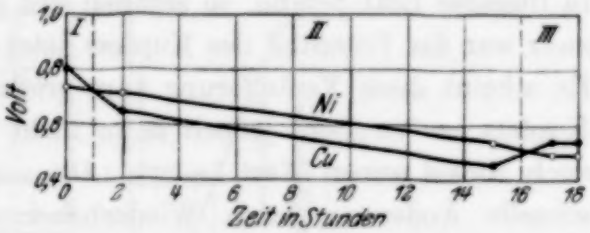


Fig. 7. Änderung der Voltaspannungen bei längerem Stehen im Vakuum. I Das ganze Rohr in flüssiger Luft. II Flüssige Luft nur an der Ausfriertasche. III Ohne jede Kühlung.

durchgeführt worden, und da die erreichte Temperatur abhängig ist von der Leitfähigkeit des Materials und im Falle des Nickels auch noch von den magnetischen Verlusten, wich bei gleicher Stromstärke im Resonanzkreis des Senders die Temperatur des Nickelzylinders von der des Kupferzylinders ab, und diese Differenz mußte geschätzt oder durch Änderung des Wirbelstromfeldes kompensiert werden, während bei Nickelzylindern mit dünnen elektrolytischen Schichten keine Abweichungen in der Temperatur auftraten. Die Ergebnisse waren so ungefähr die gleichen wie bei massivem Kupfer, auch der Verlauf bei zunehmender Entgasung entsprechend. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Messungen in flüssiger Luft zwischen Nickel und elektrolytischem Kupfer wieder. Die Abweichungen in den einzelnen Meßreihen sind durchschnittlich etwas kleiner geworden.

Tabelle 2.

Messungen an elektrolytisch niedergeschlagenen Kupferschichten.

$V_{Ni} - V_{Cu}$ in flüssiger Luft
+ 0,09
+ 0,10
+ 0.075
Mittel + 0,09

Zur Kontrolle der Reinheit des Nickels wurden noch Messungen zwischen Nickel und elektrolytisch niedergeschlagenen Nickelschichten gemacht. Anfängliche Voltaspannungen verschwanden bei längerem Glühen bis auf einen Restbetrag $\leqq 0{,}01$ Volt.

Messungen an Tantal, Wolfram und Molybdän. Die bisher gemessenen Metalle, Nickel und Kupfer (es wurden auch einige Messungen an Gold gemacht, jedoch ist das erhaltene Material zu knapp, so daß auf eine Wiedergabe verzichtet werden muß), scheinen wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes und wegen der beim Kupfer anscheinend besonders großen Neigung zur Gasbeladung schlecht zur Messung von Voltaspannungen geeignet. Mehr Erfolg versprachen die höher schmelzenden Metalle, von denen Tantal, Wolfram, Molybdän und schließlich noch Chrom untersucht wurden. Außerdem sind die glühelektrischen Daten dieser Metalle wohl am zuverlässigsten bekannt und geben so eine bessere Vergleichsmöglichkeit.

Zur Messung wurde dieselbe Anordnung wie bei den bisherigen Messungen benutzt. Die Herkunft des Tantals ist unbekannt. Molybdän und Wolfram waren vom Wolfram-Laboratorium Dr. Schwartzkopf als reine Metalle geliefert worden. Besonders wichtig ist die Thoriumfreiheit des Wolframs, für die von der Firma unbedingt garantiert wurde. Die Dicke der Bleche betrug bei Wolfram und Molybdän $^1/_{10}$ mm und bei Tantal $^8/_{100}$ mm. Um den Einfluß von Wasserstoff zu studieren und eventuell oxydierte Metalle reduzieren zu können, wurde zwischen Pumpe und Ausfriertasche noch ein Palladiumrohr angeblasen. Zum Anschluß an die Meßreihen von Nickel und Kupfer wurden bei mehreren Messungen Nickelzylinder mitgemessen. Die Messungen verliefen analog wie die früheren, jedoch konnte nicht in allen Fällen beobachtet werden, daß zu Beginn eine Verschiebung der Voltapotentiale nach kleineren Werten stattfand. In einigen Fällen wurden die Voltapotentiale schon nach dem ersten Glühen größer. Die Glühtemperaturen betrugen jetzt 1000^0 bis 1300^0, in einigen Fällen kurzzeitig etwas mehr.

Die erhaltenen Resultate lassen sich weit besser reproduzieren und ergaben vor allem Werte, die bei Kühlung des Rohres in flüssiger Luft sehr beständig waren. Die Neigung zur Neubildung von Gasbeladung war offensichtlich viel kleiner und konnte bei Wolfram und Molybdän nicht messend verfolgt werden (siehe Fig. 5). Es wurde in mehreren Fällen Wasserstoff von verschiedenem Druck eingelassen und auch die Metalle in Wasserstoff geglüht, ohne daß sich hierbei die Voltaspannungen wesentlich änderten. Lediglich beim Tantal wurden geringe Verschiebungen nach kleineren Werten erhalten.

In zwei Meßreihen ergaben sich beim Tantal grundsätzlich andere Endwerte, die außerordentlich konstant waren und sich durch keinerlei Behandlung ändern ließen. Tabelle 3 gibt die gegen Wolfram gefundenen Werte wieder, bei denen sich die zwischen Wolfram und Tantal gemessenen Spannungen deutlich in zwei Gruppen trennen. Ein Grund hierfür konnte nicht gefunden werden. Falls es sich hier um einen durch Gase hervorgerufenen Effekt handelte, so müßte man nach den bisherigen Erfahrungen eigentlich erwarten, daß die gefundenen Werte instabiler wären. Allerdings ist bekannt, daß gerade Tantal noch bei höheren Temperaturen Gase aufnimmt und seine Kristallstruktur ändert*. Es war jedoch bei beiden Werten durch Glühen in Wasserstoff keine Änderung der Werte zu erreichen und es konnte auch keine Änderung der Sprödigkeit, wie sie sonst bei Wasserstoffaufnahme gefunden wurde, beobachtet werden. Alle in Tabelle 3 angegebenen Voltaspannungen sind auf Wolfram bezogen und bis auf die besonders bezeichneten stets gegen Wolfram gemessen. Alle Angaben stellen einen Mittelwert der zwei oder drei letzten Messungen einer Meßreihe dar.

Tabelle 3.

Voltaspannungen zwischen Wolfram und Nickel, Molybdän, Tantal.

	Mittelwerte der Meßreihen	Gesamtmittel
$V_W - V_{Ni}$	— 0,15 — 0,18 — 0,18 — 0,16 — 0,12 ** — 0,23	— 0,17
$V_W - V_{Mo}$	— 0,24 — 0,19 — 0,17 — 0,21	— 0,21
$V_W - V_{Ta\ I}$	— 0,34 — 0,44 — 0,41 ** — 0,32	— 0,38
$V_W - V_{Ta\ II}$	— 0,08 — 0,11	— 0,095

Messungen an Chrom. Zum Abschluß wurden noch Messungen an Chrom durchgeführt. Zur Verwendung kamen Nickelzylinder, die elektrolytisch mit einer 3 μ dicken Chromschicht überzogen waren. Ihr Verhalten war zuerst ganz normal. Die Voltaspannungen wurden anfänglich kleiner,

* H. Simon, ZS. f. techn. Phys. **8**, 434, 1927.

** Nicht direkt gegen W gemessen.

dann größer und erreichten Werte, die größer als alle bisher an anderen Metallen gemessenen waren. Die Differenz Wolfram—Chrom (für Wolfram war bisher stets der größte Wert gemessen worden) betrug im Mittel 0,1 Volt.

Beim weiteren Ausheizen blieb dieser Wert jedoch nicht erhalten, sondern das Potential der Oberfläche wurde wieder kleiner. Diese Veränderung geschah, während die Werte aller anderen Metalle — es befanden sich im Rohre noch Wolfram, Molybdän und Nickel — schon gut feststanden und sich nicht mehr unter dem Einfluß des Glühens änderten. Es mußte zunächst auch hier mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß diese Änderung durch Abgabe von Gasen hervorgerufen wurde, wenngleich eine so große Veränderung nach vorhergehender langdauernder Entgasung bisher bei keinem Metall zu beobachten war. Die Annahme eines Gaseffektes wird aber auch dadurch noch unwahrscheinlich, daß einmal gründlich ausgeheizte Chromschichten, selbst wenn sie tagelang an Luft standen, niemals wieder so extrem hohe Werte zeigten, sondern sofort dem endgültig kleineren Wert zustrebten. Nach den bisherigen Erfahrungen ließen sich nämlich sämtliche durch Entgasung hervorgerufenen Änderungen wieder rückgängig machen und es ist nicht einzusehen, warum Chrom hier eine Ausnahme machen sollte.

Es bleibt noch die Annahme, daß es sich hier um die Bildung einer Legierung zwischen Nickel und Chrom handelt. Wenn man berücksichtigt, daß die Dicke der Chromschichten nur 3 μ beträgt und der Dampfdruck der Nickelunterlage bei den angewandten Temperaturen von 1000° bis 1300° schon recht erheblich ist, so scheint mir diese Annahme berechtigt, jedenfalls läßt sich das außergewöhnliche Verhalten so gut erklären. Die anfängliche Verschiebung zu größeren Werten wird hauptsächlich durch Entgasung bedingt, die weitere in entgegengesetzter Richtung jedoch durch Hineindiffundieren von Nickelatomen in die Chromschicht. Der Umkehrpunkt müßte der richtigen Voltaspannung am nächsten kommen, die wahrscheinlich noch etwas größer als die gemessenen Werte, vielleicht 0,2 Volt größer als die des Wolfram ist. Tabelle 4 gibt die Voltaspannung zwischen Wolfram und Chrom an den Umkehrpunkten und die Endwerte wieder.

Tabelle 4. $V_W - V_{Cr}$.

Umkehrpunkt	Endwerte
+ 0,12	— 0,46
+ 0,06	— 0,14
+ 0,14	— 0,22
+ 0,11	

Diskussion der Ergebnisse. Allen Metallen gemeinsam ist die außerordentlich große Abhängigkeit der Voltapotentiale von der Gasbeladung der Oberfläche und der Verlauf der Voltapotentiale beim Glühen. Es ist zwar nicht bei allen Meßreihen beobachtet worden, daß die Voltapotentiale anfänglich kleiner und dann wieder größer wurden; aber wie bei den Meßreihen an Nickel und Kupfer gezeigt wurde, geht diese erste Änderung verhältnismäßig schnell und schon bei niedrigen Temperaturen vor sich, so daß es leicht möglich ist, daß dieses Stadium bei einzelnen Meßreihen nicht erfaßt wurde. Vieweg fand bei seinen Messungen allgemein, daß die Voltapotentiale beim Glühen kleiner wurden, während G. Mönch gerade das Gegenteil, nämlich eine Vergrößerung der Voltapotentiale beim Glühen erhält. Da bei vorliegenden Messungen Änderungen in beiden Richtungen vorkamen, so war es naheliegend, diese beiden anscheinend widersprechenden Arbeiten in Verbindung zu bringen. Nun stieg bei den Messungen Viewegs der Druck beim Glühen bis auf 10^{-4} mm und es wurde daher versucht, ob durch künstliche Verschlechterung des Druckes Resultate, die denen Viewegs ähnlich sind, zu erhalten waren. Diese Messungen zeigten in den meisten Fällen, daß bei einem Druck von 10^{-4} bis 10^{-5} mm tatsächlich nur eine Verschiebung nach kleineren Werten zu erreichen war.

Es scheint also, als ob bei diesen Drucken sich nur die obersten Gasschichten entfernen lassen und die fester gebundenen gar nicht entfernt werden oder jedenfalls sich sofort wieder neu bilden. In der neueren Arbeit von Mönch dagegen, die mit einer besseren Vakuumapparatur durchgeführt wurde, war eben eine weitergehende Entgasung und damit eine Verschiebung zu größeren Werten möglich. Ähnliche Resultate wurden auch schon von Dubois gefunden*, der bei den Metallen Kupfer, Platin, Gold und Silber, bei schwachem Glühen eine Verkleinerung des Potentials und bei starkem Glühen eine Vergrößerung fand.

Ein Vergleich mit den bis jetzt aus photoelektrischen Messungen gewonnenen Voltaspannungen ergibt zwar keine gute Übereinstimmung mit den hier gefundenen Voltaspannungen der reinen Metalle — vor allen Dingen ist hierzu noch das Material zu knapp —, aber doch eine Übereinstimmung des Verlaufs mit zunehmender Entgasung.

Wird in der Einsteinschen Formel für die Austrittsgeschwindigkeit der durch Licht ausgelösten Elektronen

$$\frac{m v^2}{2} = h \cdot \nu - p,$$

* E. Dubois, C. R. **185**, 110, 1924.

die Frequenz ν so gewählt, daß $h\nu = p$ wird, so ist ν die sogenannte Grenzfrequenz oder rote Grenze, bei der eben keine Elektronen mehr austreten. Und da die Differenz der Konstanten p zweier Metalle gleich der Voltaspannung ist, läßt sich also aus der Grenzfrequenz die Voltaspannung und aus der Verschiebung der Grenzwellenlänge die Veränderung des Voltapotentials bestimmen.

Suhrmann* findet bei der Entgasung von Platin bei Rotglut anfänglich eine Verschiebung der roten Grenze von 260 bis 330 mμ, was einer Verkleinerung des Potentials um 0,64 Volt, und bei längerem Glühen eine entgegengesetzte Verschiebung von 300 bis 270 mμ, was einer Vergrößerung des Potentials um 0,46 Volt entspricht. Bei den Metallen Wolfram, Tantal und Molybdän fand Klumb** beim Glühen eine anfängliche Vergrößerung und daran anschließende Verkleinerung des Photostromes. Wenn auch in diesem Falle nicht direkt die Verschiebung der roten Grenze gemessen wurde, sondern die Zu- und Abnahme des Photostromes bei einer bestimmten Wellenlänge, so ist doch nach den Arbeiten von Pohl und Pringsheim*** eine Veränderung der Intensität in der Nähe der roten Grenze sicher auf eine Verschiebung der roten Grenze zurückzuführen.

Das wichtigere Ergebnis dieser Arbeit liegt jedoch in der Beziehung zwischen Voltaspannung und glühelektrischer Austrittsarbeit. Nach der Richardsonschen**** Gleichung ist die Voltaspannung zwischen zwei Metallen

$$V = \varphi_1 - \varphi_2 + \frac{T}{11600} \ln \frac{A_2}{A_1},$$

worin φ_1 und φ_2 die Austrittsarbeiten der beiden Materialien in Volt für die Temperatur $T = 0$ sind, und A_1 und A_2 die zugehörigen Werte der Konstanten A der Emissionsgleichung sind. Für reine Schwermetalle ist jedoch in den meisten Fällen A gleich groß gefunden worden und insbesondere für die Metalle Wolfram, Tantal und Molybdän, so daß mit guter Annäherung $\ln A_1/A_2 = 0$ gesetzt werden kann. Außerdem würde selbst eine Abweichung der Werte von A_1 und A_2 um eine Zehnerpotenz erst eine Korrektur von einigen hundertstel Volt bedeuten, da ja die Meßtemperatur bei Kühlung mit flüssiger Luft nur ungefähr 150° abs. betrug.

---

* R. Suhrmann, ZS. f. techn. Phys. **4**, 304, 1923.
** H. Klumb, ZS. f. Phys. **47**, 652, 1928.
*** R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **4**, 431, 1923.
**** O. W. Richardson, The Emission of Electricity from hot Bodies, London 1921.

Der Faktor $T/11\,600 \ln A_1/A_2$ ist, also ohne nennenswerten Einfluß, so daß die Formel in die einfachere Form

$$V = \varphi_1 - \varphi_2$$

übergeht. Zur Prüfung dieser Beziehung lagen bis jetzt Messungen an reinen Metallen noch nicht vor. Alle mir bekannten Messungen sind an adsorbierten Schichten von nur wenigen Moleküldicken durchgeführt worden. Diese Messungen haben den Vorteil, daß ihre technische Durchführung unkomplizierter ist, weil nicht, wie in vorliegender Arbeit die Metalle ausgetauscht werden müssen, sondern die Oberfläche der zu messenden Metalle durch Hineindestillieren von Alkalimetallen in das Versuchsrohr, durch Nachdiffusion von Thorium aus dem Innern oder durch Oxydation verändert wurden. Außerdem sind die zu erwartenden Voltaspannungen größer als bei den hier benutzten Metallen. Es liegt aber in diesen Messungen die Gefahr vor, daß auch das Potential der Vergleichsmetalle — besonders bei den Versuchen mit Alkalien — verändert wird, selbst wenn diese durch Glühen wieder gesäubert werden.

Vergleicht man meine Ergebnisse mit den glühelektrischen Austrittsarbeiten, so ergibt sich für Tantal, Wolfram und Molybdän sowohl in der Reihenfolge wie in den Differenzen eine gute Übereinstimmung. In Tabelle 5 sind die Differenzen der Austrittsarbeiten nach Angaben von Schottky* und aus den physikalischen Tabellen von Landolt und Börnstein neben den gemessenen Voltaspannungen eingetragen. Die für die Metalle Nickel und Kupfer gefundenen Austrittsarbeiten sind verhältnismäßig unsicher, so daß der Vergleich nicht allzuviel Bedeutung hat. Immerhin stellen auch diese Voltaspannungen mögliche Austrittsarbeitsdifferenzen dar.

Tabelle 5.

	Differenzen der Austrittsarbeiten	Voltaspannungen
$V_W - V_{Cr}$	+ 0,2***	+ 0,11
$V_W - V_{Cu}$**	— (0,13—0,08)	— 0,07
$V_W - V_{Cu}$		— 0,08
$V_W - V_{Ni}$	— (0,11—0,08)	— 0,17
$V_W - V_{Mo}$	— (0,22—0,15)	— 0,21
$V_W - V_{Ta}$	— (0,40—0,28)	— 0,38

* W. Wien u. F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 13. 2. Teil.

** An elektrolytischen Kupferschichten.

*** Berechnet.

Die Messungen an Chrom wurden vor allem durchgeführt, um die — so viel mir bekannt — bisher noch nicht gemessene Austrittsarbeit des Chroms auf Grund einer Messung von Voltaspannungen zu bestimmen. Leider sind wegen der schon besprochenen Legierungsbildung diese Messungen nicht sehr befriedigend verlaufen. Die aus den Messungen sich ergebende Voltaspannung zwischen Wolfram und Chrom beträgt 0,1 Volt, was einer Austrittsarbeit von ungefähr 4,6 Volt entspräche, wenn man die Austrittsarbeit des Wolfram zugrunde legt. Man kann sich nun die Frage vorlegen, ob eine solche Austrittsarbeit wahrscheinlich ist.

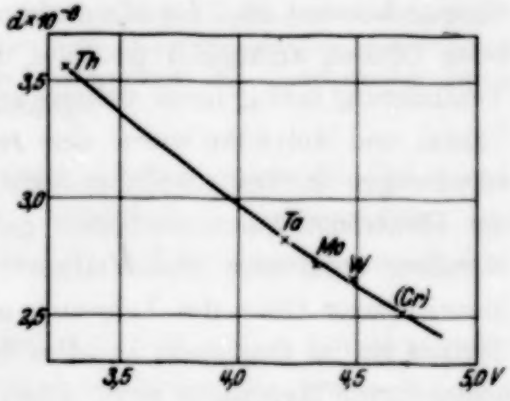


Fig. 8.

Unter der Annahme, daß die Austrittsarbeit eines Elektrons in erster Annäherung durch die Felder zweier benachbarter Ionen bedingt ist, berechnet Schottky* die Austrittsarbeit aus den Gitterkonstanten, die aus röntgenographischen Messungen bekannt sind. Er erhält, wenn auch nicht die richtigen Werte, so doch den richtigen Gang der Austrittsarbeit

$$\varphi = \frac{300 \cdot 4e}{d} \text{ Volt},$$

worin e die Elementarladung und d der Abstand zweier Atome im Gitter ist. Es müßten also die Austrittsarbeiten umgekehrt proportional den Gitterabständen sein. Diese Beziehung ist anscheinend am besten erfüllt, wenn man sich auf eine Vertikalreihe des periodischen Systems oder wenigstens auf benachbarte beschränkt. Fig. 8 gibt eine Darstellung der Austrittsarbeiten von Metallen der vierten bis sechsten Vertikalreihe in Abhängigkeit von Gitterabstand wieder. Es müßte hiernach für Chrom eine Austrittsarbeit von 4,7 Volt erwartet werden, die mit der aus Voltaspannungen bestimmten leidlich übereinstimmt.

Da jedoch die Legierungsbildung des Chroms nicht sicher beweisbar ist und die zur Stützung herangezogenen theoretischen Betrachtungen über die Austrittsarbeit unter ganz rohen Annahmen angestellt wurden, soll auf die gewonnene Austrittsarbeit kein allzugroßes Gewicht gelegt werden.

Zusammenfassung. Es wurden Voltaspannungen zwischen den Metallen, Wolfram, Tantal, Molybdän, Kupfer, Nickel und Chrom im Hochvakuum

* W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

bei gleichzeitiger Kühlung des Versuchsrohres in flüssiger Luft gemessen. Die Metalle wurden mit Hilfe einer Hochfrequenzheizung geglüht und die Veränderung des Oberflächenpotentials mit dem Glühen, sowie die Voltaspannung zwischen den Metallen bestimmt. Es ergab sich, daß der Einfluß des Glühens eine Änderung des Oberflächenpotentials hervorruft, wie sie ähnlich bei photoelektrischen Messungen aus der Verschiebung der roten Grenze bekannt ist. Im allgemeinen wurden die Oberflächen der Metalle beim Glühen anfänglich positiver und dann negativer. Die Größe der Veränderung betrug meist mehrere zehntel Volt. Für die Metalle, Wolfram, Tantal und Molybdän wurde eine recht gute Übereinstimmung der Voltaspannungen mit den aus glühelektrischen Messungen bekannten Differenzen der Elektronen-Austrittsarbeiten gefunden. Da überdies die an diesen Metallen erhaltenen Potentialwerte sehr gut reproduzierbar und bei hinreichender Güte des Vakuums auch vollkommen konstant waren, so dürften sie im Gegensatz zu allen früheren nach verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen nicht durch zufällige Oberflächenverhältnisse bedingt sein, sondern wirkliche Materialkonstanten darstellen. Die zwischen Nickel und Kupfer gemessenen Voltaspannungen sind erheblich unsicherer. Für Chrom wird — allerdings mit einer gewissen Unsicherheit — aus Voltaspannungsmessungen gegen Wolfram eine Austrittsarbeit von 4,6 bis 4,7 Volt bestimmt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. P. Pringsheim, dem ich für seine rege Anteilnahme und stete Förderung zu großem Dank verpflichtet bin, im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Dr. Klumb verdanke ich wertvolle Ratschläge. Ein Teil der benutzten Apparate waren Herrn Prof. Dr. P. Pringsheim von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften zur Verfügung gestellt worden.

Über den Zeemaneffekt von Quadrupollinien.

Von **E. Segrè** in Rom.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1930.)

Der Zeemaneffekt von den $S-D$-Kombinationen der Alkalien wird untersucht. Es wird gezeigt, daß diese Kombinationen von Quadrupolstrahlung herrühren. Die Theorie von Rubinowicz über den Zeemaneffekt bei Quadrupolstrahlung wird bestätigt.

In einer Reihe von neu erschienenen Arbeiten wurde die Quadrupolstrahlung von Atomen eingehend untersucht; insbesondere hat Rubinowicz* den Zeemaneffekt diskutiert und die Auswahl- und Polarisationsregeln angegeben.

Er findet, daß die Auswahlregeln $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ lauten. Bei transversaler Beobachtung treten aber nur die Linien, die $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ entsprechen, auf. Und zwar sind die ersteren parallel zur Feldrichtung, die letzteren senkrecht dazu polarisiert.

Um diese Aussage der Theorie experimentell zu bestätigen, habe ich den Zeemaneffekt der S—D-Kombinationen des Kaliums untersucht. Das enge Dublett bei 4642,17 und 4641,58 Å entspricht einem $^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}$- bzw. $^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2}$-Übergang. Beide Übergänge sind für Dipolstrahlung von der L-Auswahlregel verboten, und der zweite auch von der J-Auswahlregel. Es kann sich also dabei nicht um Dipolstrahlung handeln; dagegen sind sie sehr wohl als Quadrupolübergänge zu erklären**. Zwar könnte man an eine Störung denken durch ein von Ionen herrührendes unregelmäßiges elektrisches Feld, die das Auftreten von verbotenen Übergängen gestattete***, der Zeemaneffekt von diesen beiden Linien ist aber, wie man später sehen wird, wirklich der von der Theorie für Quadrupolstrahlung vorhergesagte.

Für dieses Dublett läßt sich der Zeemaneffekt nach Rubinowicz leicht berechnen und man findet eine Aufspaltung wie in Fig. 1.

In üblicher Weise sind die σ- und π-Komponenten bei transversaler Beobachtung gezeichnet. Die Abstände von der Mitte sind in Einheiten der normalen Aufspaltung $O = e\mathfrak{H}/4\pi mc$ angegeben; der Nenner ist für alle Abstände eines Aufspaltungsbildes nur einmal hingeschrieben. Die

---

* A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **51**, 338, 1930.
** A. F. Stevenson, Proc. Roy. Soc. **128**, 591, 1930.
*** W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **57**, 387, 1929.

Zähler der π-Komponenten sind in Klammern gesetzt. Die Länge der Linien ist ihrer Intensität proportional. Das Bild ist im Maßstab für ein Feld von ungefähr 12700 Gauß gezeichnet; diese Feldstärke war bei den Experimenten benutzt. Ich habe auch berechnet, ob für eine solche Feldstärke der Übergang vom Zeeman- zum Paschen-Back-Effekt bemerkbar ist, es hat sich aber ergeben, daß die Abweichung vom reinen Zeemaneffekt nur einen sehr geringen Bruchteil der Aufspaltung beträgt.

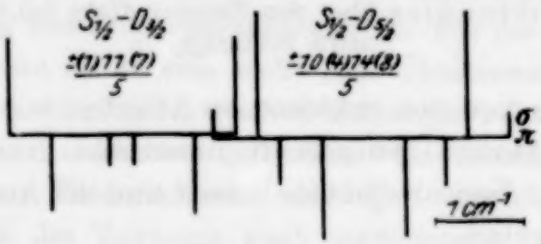


Fig. 1.

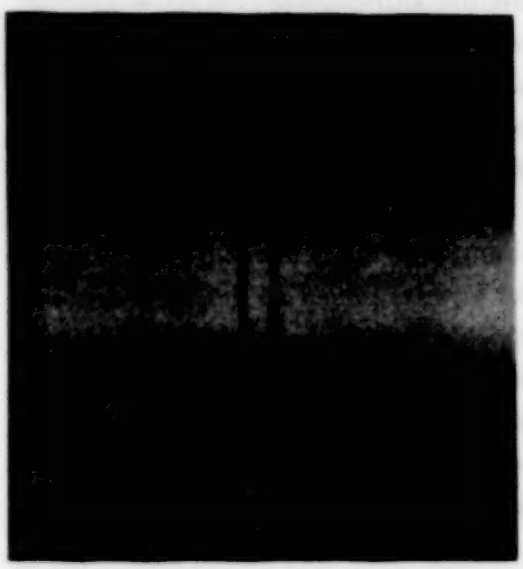


Fig. 2.

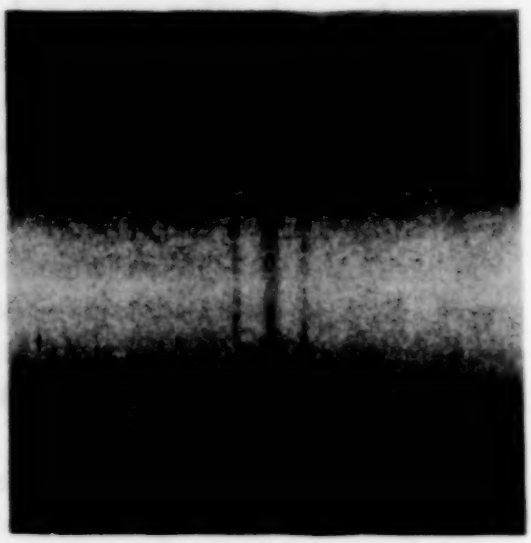


Fig. 3.

Da die S—D-Kombinationen sehr schwach sind, war es bequemer, den inversen Zeemaneffekt zu beobachten. Als Lichtquelle diente ein Kohlebogen. Das Absorptionsgefäß war ein kleines elektrisch geheiztes Rohr aus Pyrexglas mit eingekitteten Glasfenstern. Das Kalium wurde ins Rohr gebracht und der Ofen nicht völlig evakuiert, um zu rasches Destillieren des Kaliums zu verhindern. Das Feld wurde mit einem Weissschen Magneten erzeugt und die Polschuhe waren breit genug, um eine ausreichende Homogenität des Feldes zu sichern. Als Spektralapparat

diente ein großer Littrowscher Spektrograph von Hilger mit 3 m Brennweite. Das Auflösungsvermögen genügte nicht, um das Zeemanbild völlig zu entschleiern, insbesondere bei der π-Komponente. Jedenfalls konnte man aber sehr deutlich ein scheinbares Triplett bei der σ-Beobachtung erkennen und ein kaum aufgelöstes Bild bei der π-Beobachtung.

Fig. 2 und 3 sind Vergrößerungen von Originalaufnahmen im Verhältnis 1 : 20. Die erstere gibt die Absorptionslinien ohne Feld, die zweite die Komponenten in einem Felde von 12700 Gauß, entsprechend dem oberen Teil von Fig. 1. Das Licht war nach dem Austritt aus dem Absorptionsgefäß mit einem Kalkspat polarisiert und die σ- und π-Komponenten wurden gleichzeitig photographiert.

Die Übereinstimmung mit der Theorie ist innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen befriedigend, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man den Abstand der Linien im Triplett und im Dublett mißt.

Dieser Versuch bestätigt also gleichzeitig die Theorie von Rubinowicz über Zeemaneffekt der Quadrupolstrahlung und die Natur der verbotenen S—D-Übergänge bei den Alkalien.

Rom, Physikalisches Institut der Universität, November 1930.

Über die Polarisation bei der lichtelektrischen Leitfähigkeit von röntgenisiertem Steinsalz*.

Von **P. Tartakowsky** in Tomsk.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1930.)

Es wird eine qualitative Methode beschrieben, die zur Prüfung der Frage, ob die Leitungselektronen an der Bildung der Polarisation teilnehmen, dient. Das scheint in Wirklichkeit der Fall zu sein.

Ist der lichtelektrische Strom im röntgenisierten Steinsalz nicht in den primären und den sekundären zerlegt, wie es z. B. Gudden und Pohl** durch sehr kurze Belichtung machen, so ist ein eigentümlicher Abfall des Gesamtstroms mit der Zeit zu beobachten, der durch die Bildung einer Gegenspannung verursacht ist. Die ganze Erscheinung geht in ganz analoger Weise vor sich, wie es bei Ionenleitfähigkeit der Fall ist. Die Gegen-

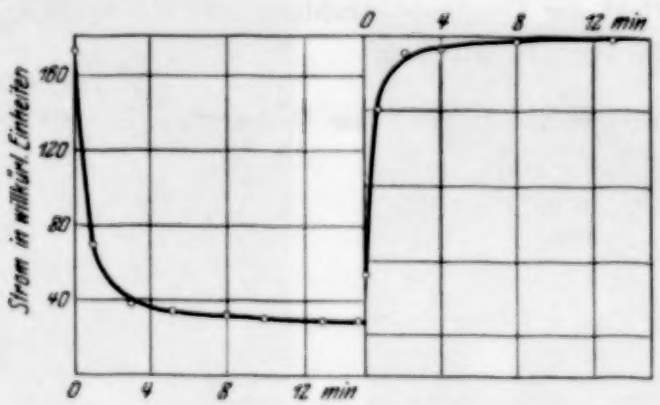


Fig. 1.

spannung ist durch eine „Polarisation" des Kristalls bedingt, was aus der Tatsache hervorgeht, daß, wenn der Kristall geerdet ist, man einen Strom entgegengesetzter Richtung beobachten kann, der mit der Zeit bis auf Null abfällt. Das ist z. B. aus den Kurven zu sehen, die Rodionow*** ausgemessen hat (Fig. 1). Es ist interessant, zu bemerken, daß der „Entladungsstrom" nur dann groß genug ist und verhältnismäßig rasch abfällt, wenn der Kristall belichtet wird. Im Dunkeln bleibt die Polarisation noch sehr lange Zeit bestehen; der Kristall entlädt sich sehr langsam.

---

* Vortrag auf dem VII. Kongreß Russischer Physiker in Odessa am 22. August 1930.

** B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, Berlin 1928.

*** Für die Ausführung dieser Messungen sei Herrn Stud. Rodionow auch an dieser Stelle gedankt.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß wir es hier auch, wie im Falle der Ionenleitung, mit einer Bildung von Raumladungen im Kristall zu tun haben. Es drängt sich die Frage auf: Sind an diesem Vorgang auch die Elektronen beteiligt, oder wandern sie sozusagen „frei" hinaus, und bilden nur die positiven Ionen eine Raumladung im Kristall, die den Abfall des lichtelektrischen Stromes bewirken kann? Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten könnte man sich der Sondenmethode bedienen*; da aber gegen diese Methode manche Bedenken bestehen, so habe ich eine andere Methode angewandt, die in dieser Notiz kurz beschrieben wird.

Der Kristall wird in der Form einer dünnen Platte ausgeschnitten, an dessen enge Seiten Elektroden angebracht sind (Fig. 2). Die Anode

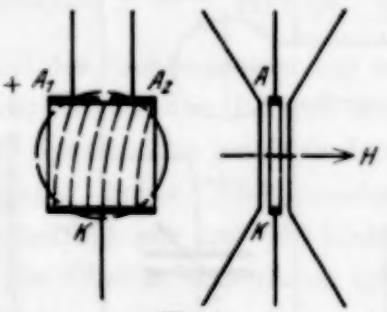


Fig. 2.

besteht aus zwei Teilen, A_1 und A_2. Wird die Platte in ein Magnetfeld gebracht, dessen Richtung senkrecht zur Oberfläche der Kristallplatte ist (also auch senkrecht zu den Stromlinien ist), so werden die Elektronen durch die Lorentzkraft abgelenkt (Halleffekt)**. Der Elektronenstrom auf einem der Anodenteile (z. B. A_2) wird etwas größer als auf dem anderen Teil (A_1). Bilden die Elektronen eine Raumladung neben der Anode, so wird diese Ladung, also auch die Polarisation, etwas größer neben dem Teile der Anode (A_2), auf dem die Elektronen abgelenkt sind. Schließt man nun das Magnetfeld aus, so wird deshalb der Elektronenstrom in demselben Augenblick auf A_2 kleiner als der Strom auf A_1. Nehmen die Elektronen an der Bildung der Polarisation nicht teil, so darf auch das Magnetfeld keinen Einfluß auf dieselbe haben.

---

* Bei Ionenleitung: A. Joffé, Dissertation, St. Petersburg 1915; Kusnetzow und Ambros, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 407, 1927; bei Elektronenleitung: A. Arseniewa (nach mündlicher Mitteilung).

** In einer ähnlichen Weise hat Lukirsky den Halleffekt bei der lichtelektrischen Leitung beobachtet. Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **50**, 26, 1918.

Die experimentelle Anordnung ist in der Fig. 3 schematisch dargestellt. Die Kristallplatte ist mit den Elektroden A_1, A_2, K versehen* und zwischen die Pole eines Elektromagneten gebracht. Die Elektroden A_1 und A_2 sind mit den Quadranten eines Quadrantelektrometers verbunden. Die Zuleitungen sind elektrostatisch geschützt und die beiden Quadrantenpaare können mit Hilfe der Schlüssel S_1 und S_2 geerdet werden. Mittels des Schlüssels S_3 kann der variable Kondensator C entweder mit dem einen oder mit dem anderen Quadrantenpaar verbunden werden. Die Elektrode K kann mit dem negativen Pol einer Akkumulatorenbatterie verbunden oder auch geerdet sein. Diese Anordnung läßt die Ströme auf die Elektroden A_1 und A_2 unabhängig messen, wie auch die Differenz dieser Ströme (auch die Potentialdifferenz zwischen A_1 und A_2). Der Kondensator C dient

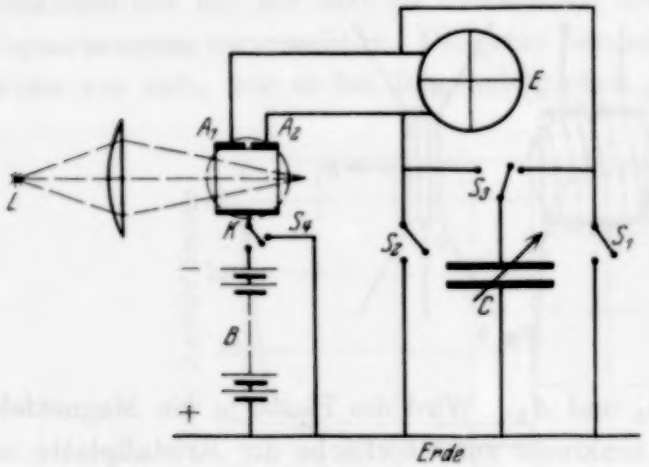


Fig. 3.

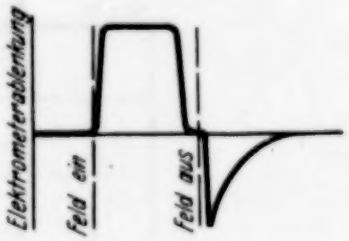


Fig. 4.

zur „Kompensation" des Systems: am Anfang des Versuchs muß der Ausschlag des Elektrometers (Stromdifferenz) gleich Null sein. Kleine geometrische oder elektrische (Kapazität, Widerstand der Zuleitungen) Asymmetrie ist schwer zu vermeiden und deshalb muß kompensiert werden, was zuerst im Dunkeln, dann auch bei Belichtung (Punktlampe L) vorgenommen wird. Schließen wir das Magnetfeld (etwa 30 bis 35 Kilogauß), so gibt das Elektrometer einen Ausschlag, der eine Potentialdifferenz zwischen A_1 und A_2 anzeigt. Wir lassen dann den Strom in Anwesenheit des Feldes etwa während 5 bis 7 Minuten wirken, was nach den vorigen Versuchen zur Bildung der Polarisation genügt. Schalten wir dann das

* Als Elektroden dienten entweder angeklebte Al-Folien oder im Vakuum verdampfte dünne Silberschichten. Der Kristall steht in einem Messinghalter und ist mit zwei kleinen Spiralfedern von unten nach oben gepreßt, was den Kontakt sichert.

Magnetfeld aus und wird nachher das Elektrometer schnell von der Erde isoliert, so zeigt es einen Ausschlag in entgegengesetzter Richtung, welcher weiter in kurzer Zeit sich allmählich verkleinert und in einer Minute (oder etwas weniger) gleich Null wird. Der Gang des Versuchs ist in der Fig. 4 graphisch dargestellt, die ohne weiteres zu verstehen ist. Wir sehen also, daß nach dem Ausschalten des Magnetfelds der Elektronenstrom nach der Elektrode A_2, in deren Richtung die Elektronen abgelenkt wurden, kleiner wird als der Strom nach A_1. Die Wirkung des Magnetfeldes scheint also die Raumladung neben A_2 zu vergrößern. Wäre die Polarisation nur durch positive Ladungen bedingt, so könnte der zweite Ausschlag des Elektrometers nicht bestehen.

Es wurde geprüft, ob die Richtung der Ablenkung in Einklang mit der Richtung der Lorentzkraft $\vec{F} = \frac{e}{c}[\vec{v}\vec{H}]$ ist, was tatsächlich der Fall war. Die Empfindlichkeit des Elektrometers war ungefähr 1000 Skt./Volt; $H \cong 30$ bis 35 Kilogauß; die an den Kristall angelegte Spannung etwa 80 bis 100 Volt. Größere Spannungen machten den Strom zu groß und die Kompensation bei relativ hoher Elektrometerempfindlichkeit etwas schwierig. Da das Magnetfeld nur auf die Elektronen einwirken kann, so hat die Anwesenheit von Oberflächenströmen auf die Versuchsergebnisse keinen Einfluß. Es wurden insgesamt etwa zehn Versuche ausgeführt. Die Kristalle hatten folgende Abmessungen: Dicke 2,5 mm, Länge 11 mm, Breite 3,7 mm, Elektroden A_1 und A_2 $4{,}3 \times 2{,}5$ mm^2.

Weitere Versuche mit röntgenisiertem Steinsalz sowie mit anderen Dielektriken sind im Gange.

Tomsk, Sibirisches Physikalisch-Technisches Institut, Laboratorium für Elektronenforschung.

Nachtrag bei der Korrektur (d. 5. Dez. 1930). Es sind inzwischen einige Versuche mit einem neuen Apparat ausgeführt, bei denen der Kristall sich in Vakuum befand. Keine Oberflächenströme waren vorhanden. Die Spannung wurde bis 1500 Volt gesteigert. Es wurde auch eine etwas abweichende Meßmethode angewandt. Die Ergebnisse sind dieselben.

Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten*.

3. Teil.

Über das Auftreten von zwei intensiven „amorphen Ringen" bei Substanzen, deren Moleküle wahrscheinlich scheibchenförmig sind**.

Von **J. R. Katz** und **J. Selman** in Amsterdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1928.)

Untersuchungen an kolloidalen Lösungen mit scheibchenförmigen Kolloidteilchen haben gelehrt, daß diese Teilchen starke Neigung haben, sich regelmäßig zu ordnen in parallelen Schichten mit einem bestimmten Abstand zwischen den einzelnen Schichten. Vorliegende Untersuchung zeigt, daß eine Ordnung wahrscheinlich auch bei Flüssigkeiten mit scheibchenförmigen Molekülen auftritt. — Man muß annehmen, daß bei Flüssigkeiten mit scheibchenförmigen Molekülen dieselben ähnlich (in kleinen Gruppen) regelmäßig geordnet liegen, wenn man bei einer Temperatur weit unterhalb der kritischen Temperatur untersucht. Die Ordnung innerhalb der Gruppen ist wahrscheinlich nicht bloß eine parallele, sondern eine gitterähnliche. Durch die intensive Wärmebewegung wird ein Molekül fortwährend von der einen zur anderen Gruppe wandern können. Die Achsen dieser Gruppen liegen regellos verteilt. Je höher die Temperatur, um so undeutlicher wird der Einfluß der Scheibchenform der Moleküle auf das Röntgendiagramm. Bei der kritischen Temperatur, wo das spezifische Gewicht viel kleiner ist, wäre ein sehr viel kleinerer Ordnungsgrad zu erwarten.

§ 1. Welche Röntgeninterferenzen wären zu erwarten bei Scheibchen- oder Schüsselform der Moleküle? Im 2. Teil dieser Abhandlung wurden Substanzen besprochen, deren Molekül drei bis vier gleiche Seitenketten an einem zentralen Kern trägt, und die nun statt

---

* 1. Teil: ZS. f. Phys. **45**, 97, 1927; 2. Teil: ebenda **46**, 392, 1928.

** Daß diese Substanzen zwei amorphe Ringe geben, nach der Hydrierung bloß einen, wurde schon am 25. Mai 1927 von J. R. Katz auf dem Kolloquium von Prof. P. Ehrenfest (Leiden) vorgetragen. Die in dieser Abhandlung vorgeschlagene Erklärung der Erscheinung — Aufbau der Flüssigkeit aus Gruppen geordneter Moleküle — wurde damals gleichfalls vorgetragen. Ausführlich wurde letztgenannte Auffassung entwickelt auf der Tagung der Chemiedozenten Nordwestdeutschlands am 3. Dezember 1927 in Hannover (für ausführliches Referat dieses Vortrags siehe ZS. f. angew. Chem. **41**, 329, 1928). Dort wurde eine Übersicht aller damals bekannten Fälle gegeben, wo bei Flüssigkeiten die Anordnung der Moleküle zu Gruppen wahrscheinlich gemacht worden war. Der Druck der vorliegenden Abhandlung wurde sehr verspätet durch den Vorsatz, dessen Ausführung verschoben werden mußte, diese Beobachtungen an Flüssigkeiten durch ähnliche an den gasförmigen Substanzen zu ergänzen.

einen breiten unscharfen „amorphen Ring" zwei solche Ringe aufweisen. Der innere dieser beiden Ringe hatte — bei genügender Annäherung der Form der Moleküle an die Kugelform — anscheinend den mittleren Abstand der Zentra der Moleküle als Identitätsperiode; der Durchmesser des äußeren Ringes hatte ziemlich genau den gleichen Durchmesser wie der Ring einer Flüssigkeit, deren Mölekule möglichst ähnlich wie die Seitenketten gebaut sind. Bei dem Versuch, diese Beobachtungen zu erklären, wurden zwei Hypothesen diskutiert. Nach der einen hätten die Seitenketten einen so großen Grad der Beweglichkeit im Gelenk an dem zentralen Kern, daß sie sehr ähnlich wie in der Vergleichsflüssigkeit zueinander liegen. Nach der anderen Hypothese liegen die Moleküle in Gruppen, wären die Moleküle z. B. scheibchenförmig oder schüsselförmig, und legen sie sich stellenweise, so wie Münzen in einer kurzen Geldrolle, aufeinander (bzw. in Gruppen, in denen auch diese „Geldrollen" parallel geordnet liegen).

Die letztgenannte Hypothese hatte viel für sich. Um diese näher zu entwickeln, haben wir in der vorliegenden Abhandlung diejenigen Substanzen untersucht, bei denen am wahrscheinlichsten Moleküle von Scheibchenform vorliegen. Es sind das die Substanzen, deren Moleküle:

a) entweder zwei an zwei Stellen aneinander gekuppelte aromatische Sechsringe enthalten, oder

b) einen solchen Sechsring, an zwei Stellen gekuppelt an einem Vier- oder Fünfring, oder

c) einen aromatischen Sechsring, welcher zwei, drei oder mehr Seitenketten trägt.

Die bekannten Strukturformeln dieser Substanzen findet der Leser weiter unten im Text abgebildet. Freilich ist in diesem Zusammenhang nochmals* zu betonen, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs im Raume — und nicht, wie in solchen Figuren, in der flachen Ebene — verteilt liegen. Doch kommt bei diesen Substanzen mit zwei gekuppelten Ringsystemen oder mit einem aromatischen Sechsring mit mehreren Seitenketten — soweit dieselben nicht hydriert sind — doch sehr wahrscheinlich die Form der Moleküle der Scheibchenform nahe**. Kurze Seitenketten könnten bei geeigneter Stelle diese Form noch etwas akzentuieren. Wir kennen keine Substanzen der organischen Chemie, bei denen man die Annahme

* Siehe schon im 1. Teile, ZS. f. Phys. **45**, 102, 1927.

** Nach den Versuchen von Bragg würden beim Naphthalin im kristallinischen Zustande die Moleküle scheibchenförmig sein (siehe z. B. *X*-rays and Crystalstructure, S. 233).

von scheibchenförmigen Molekülen mit gleich großer Wahrscheinlichkeit machen kann. In der nicht hydrierten Form, d. h. wenn jedes Kohlenstoffatom bloß ein Wasserstoffatom bzw. bloß eine einwertige Gruppe trägt, wird der Kohlenstoffring durch die mehrfachen doppelten Bindungen oder zentralen Valenzen starr gemacht, und nur wenn starre Moleküle vorliegen, wird man von eigentlicher Scheibchenform reden können. Es wird daher besonders wichtig sein, bei diesen Substanzen zu untersuchen, ob ihr Röntgendiagramm gleichfalls zwei „amorphe Ringe" aufweist, und eventuell, ob das nach gleichen Gesetzen geschieht wie bei den im vorigen Teile* besprochenen Substanzen, die an einem zentralen Kern drei oder vier gleiche Seitenketten tragen.

Haben die Moleküle in ausgesprochenem Grade die Form starrer Scheibchen, so ist zu erwarten, daß sie sich in geldrollenähnliche oder kompliziertere Gruppen (eventuell in sehr kleinen solchen Gruppen) zusammenlegen, und daß mehr als eine Identitätsperiode auftritt. Denn schon die starke Raumbeschränkung des flüssigen Zustandes wird dann zu solchen Gruppierungen zwingen. Eine dieser Identitätsperioden wird dann dem Abstand der parallelen Scheibchen entsprechen (bzw. eng mit demselben zusammenhängen). Da im Falle von Gruppenbildung die Anwendung der Braggschen Formel richtiger sein würde als die der Ehrenfestschen, werden neben den a-Werten auch die nach Bragg berechneten d-Werte angegeben. Es sei daran erinnert, daß $a = \frac{1}{0{,}814}\, d$.

§ 2. Das Molekül besteht aus zwei an zwei Stellen aneinander gekuppelten Sechsringen. Hier treten nun — unserer Erfahrung nach — charakteristisch verschiedene Röntgenspektra auf, je nachdem die Moleküle ohne Seitenketten sind, eine oder mehrere Seitenketten (verschiedener Länge) haben. Auch die Hydrierung hat einen charakteristischen Einfluß; der letztgenannte Einfluß wird im besonderen Paragraphen (§ 5) studiert, nachdem zuerst die nichthydrierten Substanzen besprochen worden sind.

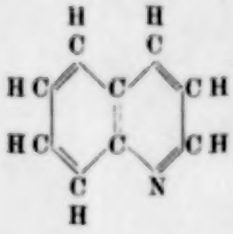
a) Keine Seitenketten: nichthydrierte Form. Es sind dann in erster Linie drei Substanzen zu untersuchen: Chinolin, Isochinolin, Naphthalin. Wir fanden bei den ersten beiden Substanzen zwei amorphe Ringe, und zwar mit einer intensiven diffusen Schwärzung zwischen beiden. Der äußere Ring ist eben noch klar sichtbar von dieser diffusen Schwärzung abdifferenziert, aber wenig intensiv. Bei Naphthalin war er nicht mehr sicher nachweisbar; wohl besteht eine scharfe Grenze der

* ZS. f. Phys. **46**, 392, 1928.

Schwärzung, welche — wie wir schon früher gesehen haben* — sehr wahrscheinlich die Vorstufe eines zweiten Ringes ist.

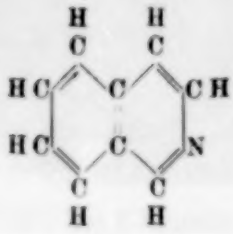
Ob bei Naphthalin — wegen der etwas höheren Temperatur: die Substanz schmilzt bei 78° — die Zustände noch vergleichbar sind**, bleibe dahingestellt; wahrscheinlich ist der Einfluß nicht sehr bedeutend. Die anderen Substanzen wurden nämlich bei Zimmertemperatur untersucht***.

Chinolin (bei 15 bis 20° C) (Fig. 2).



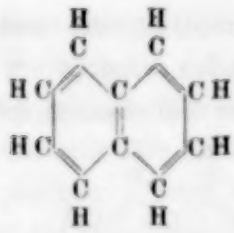
$a_1 = 6{,}5_5$ $a_2 = 4{,}5$ $d_1 = 5{,}3_5$ $d_2 = 3{,}6_5$ $b = 6{,}5$

Isochinolin (bei 15 bis 20° C)



$a_1 = 6{,}5$ $a_2 = 4{,}1$ $d_1 = 5{,}3$ $d_2 = 3{,}3^5$ $b = 6{,}5$

Naphthalin (bei 84 bis 85° C) (Fig. 1).



$a_1 = 6{,}6$ $a_2 = 4{,}4_5$ (Grenze der Schwärzung) $d_1 = 5{,}4$ $d_2 = 3{,}6_5$ (Grenze der Schwärzung) $b = 6{,}7$

Die beiden Ringe waren in unseren Negativen nicht von gleicher Intensität, sondern es war der innere immer intensiver. Der Raum zwischen den beiden Ringen war, wie schon gesagt, bei allen diesen Substanzen diffus geschwärzt. Dagegen war in den guten Negativen der Raum innerhalb des inneren Ringes sehr wenig geschwärzt. Beim Photometrieren der Negative war in der Intensitätskurve der zweite Ring bei Chinolin und Isochinolin deutlich als ein flaches Stück bzw. ein schwach ausgesprochenes Maximum der Schwärzungskurve zu erkennen.

Bemerkenswert scheint uns, daß der a-Wert des inneren Ringes dieser drei Substanzen fast genau mit dem b-Wert übereinstimmt. Auf-

---

* ZS. f. Phys. **45**, 109 (Fußnote 2 und 3), 1927; **46**, 395, 1928.

** Über den Einfluß der Temperatur siehe § 6.

*** In den weiter folgenden Strukturformeln haben wir die doppelten Bindungen oder die zentralen Valenzen als doppelte Bindungen zeichnen lassen; es ist aber zu bemerken, daß man nicht weiß, ob nicht eher (oder teilweise) zentrale Valenzen vorliegen.

fällig ist noch, daß die Identitätsperiode des zweiten Ringes bei Chinolin einen Wert hat, den wir oft wiederkehren sehen werden, nämlich $a = 4{,}5$,

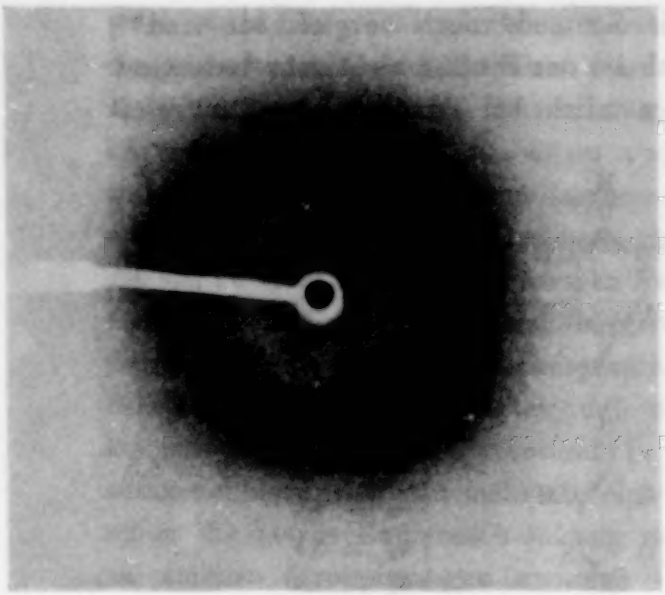


Fig. 1. Naphthalin.

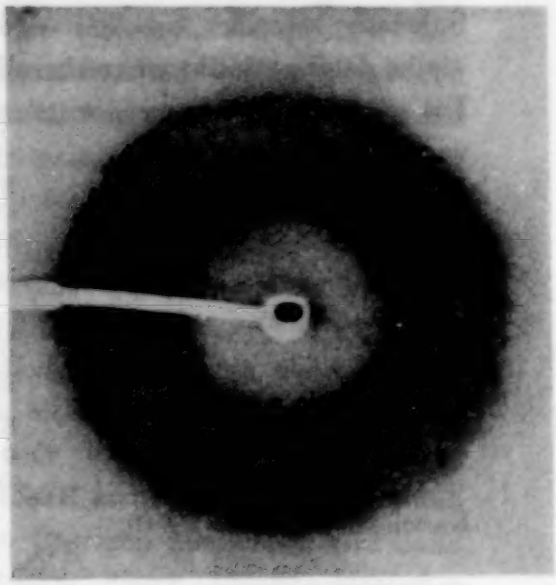
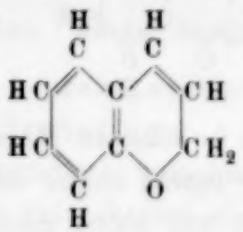


Fig. 2. Chinolin.

$d = 3{,}6_5$, während bei Isochinolin, wie mehrfach kontrolliert wurde, ein etwas kleinerer Wert gefunden wird ($a = 4{,}1$, $d = 3\,3_5$)*.

Den vorher genannten drei Substanzen schließt sich eng das

Cumarin (bei 75° C) (Fig. 3)



$$\begin{cases} a_1 = 7{,}6_5 \\ a_2 = 4{,}5 \end{cases} \quad b = —$$

$$\begin{cases} d_1 = 6{,}2 \\ d_2 = 3{,}6_5 \end{cases}$$

* Würde man annehmen (siehe § 7), daß a_2 den Abstand der Münzen in der Geldrolle, den Abstand der aufeinander gestapelten Scheibchen darstellt, würde der Unterschied gut zu erklären sein durch den flach machenden Einfluß der drei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs — statt der vier Valenzen des vierwertigen Kohlenstoffs — auf die Form der Scheibchen. Bei Isochinolin, wo der Stickstoff weiter fort liegt von der besonders starren Stelle, wo die beiden Sechsringe aneinander gekuppelt sind, könnte diese flach machende Wirkung sich besser auswirken. Möglicherweise ist es dem gleichen Umstande (oder auch der „Aktivität" der Stickstoffgruppe im Sinne Langmuirs und Harkins) zu verdanken, daß bei Naphthalin der äußere Ring viel weniger ausgeprägt ist. Man könnte freilich einwenden, daß bei Naphthalin eine Wirkung der höheren Temperatur vorliegt; doch spricht dagegen, daß bei 80 bis 85° C Chinolin seinen äußeren Ring fast unverändert behält.

Auch die später zu besprechenden Unterschiede im Röntgenspektrum von N-hydrierten Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin ließen sich durch diese Annahme verständlich machen.

an. Der zweite Sechsring ist sauerstoffhaltig; ein der C-Atome trägt freilich zwei Wasserstoffatome. Hier ist die relative Intensität des

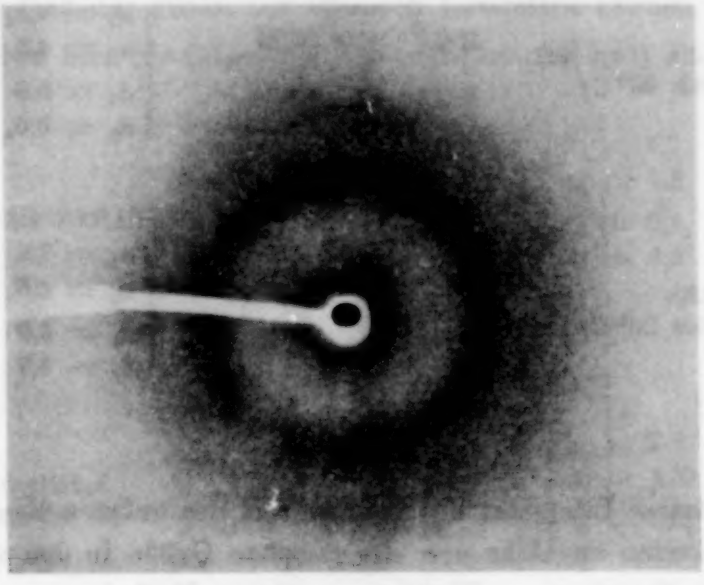
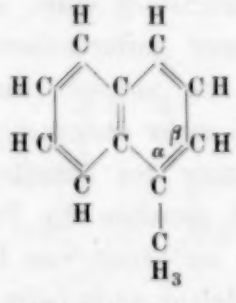


Fig. 3. Cumarin.

äußeren Ringes viel größer als bei Chinolin und Isochinolin, wohl infolge des Sauerstoffatoms im zweiten Ring. Die Identitätsperiode des äußeren Ringes hat wiederum den Wert $a_2 = 4{,}5$, $d_2 = 3{,}6_5$.

b) Eine Methylgruppe als Seitenkette: nichthydrierte Form. Vorläufig wollen wir nur die Substitutionsprodukte an α- bzw. an 4-, 5- oder 8-Stelle besprechen. Tritt an diesen Stellen eine Methylgruppe ins Molekül, so wird die Scheibchenform akzentuiert werden, weil die flache Scheibe in ihrer kurzen Abmessung vergrößert wird. Man nimmt meistens an, daß die Seitenkette nahezu in der gleichen Ebene liegt wie die Kohlenstoffatome des Ringsystems. Die Substitution an β-Stellung bzw. an 2-, 3-, 6- oder 7-Stellung wird die Scheibchen in der einen Richtung viel länger als in der anderen machen, so daß das Molekül weniger scheibchenförmig wird, vielmehr eine stäbchenartige Form bekommt*.

α-Methylnaphthalin
(bei 15 bis 20° C)

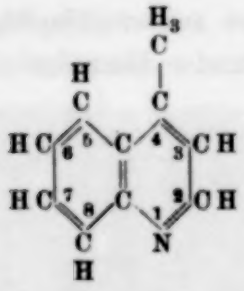


$$\begin{cases} a_1 = 7{,}0 \\ a_2 = 4{,}5 \end{cases} \qquad b = 6{,}8_5$$

$$\begin{cases} d_1 = 5{,}7 \\ d_2 = 3{,}6_5 \end{cases}$$

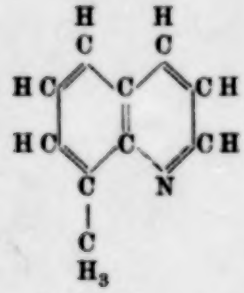
* Welches Spektrum in diesem Falle auftritt, wird in einer späteren Abhandlung untersucht werden.

4-Methylchinolin (Lepidin)
(bei 15 bis 20° C)



$a_1 = 7{,}1_5$ $b = 6{,}7_5$
$a_2 = 4{,}5$
$d_1 = 5{,}8$
$d_2 = 3{,}6_5$

8-Methylchinolin
(bei 15 bis 20° C)



$a_1 = 7{,}2_5$ $b = 6{,}8$
$a_2 = 4{,}5_5$
$d_1 = 5{,}9$
$d_2 = 3{,}7$

Die relative Intensität des inneren und des äußeren Ringes war bei diesen Präparaten ungefähr von der gleichen Größe in den von uns aufgenommenen Negativen. Einführung einer Methylgruppe als Seitenkette — an den genannten Stellen — verstärkt daher die relative Intensität des äußeren Ringes erheblich.

Sehr bemerkenswert ist, daß bei allen diesen Substanzen die Identitätsperiode des äußeren Ringes den gleichen Wert hat, nämlich $a = 4{,}5$, $d = 3{,}6_5$ Å.-E.

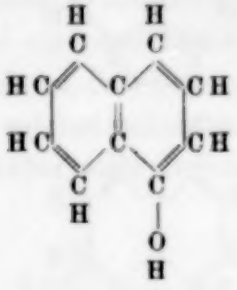
Auch fällt auf, daß a_1 und b hier weniger genau übereinstimmen als bei den Substanzen ohne Seitenkette, und zwar ist überall a_1 etwas größer als b.

c) Eine andere kurze Seitenkette (OH, OCH_3, Cl, NH_2, NO_2, CN, CH_2OH usw.). Einführung einer dieser Radikale als Seitenkette — an den vorher erwähnten Stellen — gibt gleichfalls ein aus zwei Ringen bestehendes Flüssigkeitsdiagramm. Soweit die kleine Anzahl der untersuchten Fälle — ein Bruchteil der möglichen — einen Schluß zu ziehen gestattet, tritt durch die Einführung eines solchen Radikals die äußere der beiden Interferenzen klarer differenziert auf, bzw. wird dieselbe bedeutend intensiver. Bei den meisten dieser Gruppen könnte man anführen, daß sie das Molekül mehr ausgeprägt scheibchenförmig machen, weil sie die Flächenausbreitung der Scheibchen vergrößern. Bei der kleineren OH-Gruppe kommt daneben die Polarität dieser Gruppe, die bekanntlich eine sehr aktive im Sinne von Harkins u. a. ist, für die Erklärung in Betracht. Vielleicht auch beim Chlor; besonders im letztgenannten Falle spielt wahrscheinlich das viel größere Reflexionsvermögen

des Chlors eine Rolle, wodurch die Identitätsperiode zu intensiveren Interferenzen Anlaß gibt. Bei den Benzolderivaten werden wir einen ähnlichen Einfluß der genannten Gruppen feststellen können (siehe § 4).

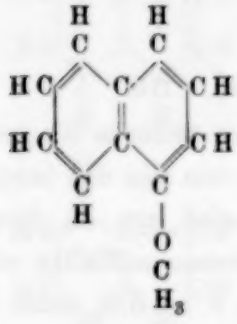
Wir haben hier die folgenden Zahlen bekommen:

α-Naphthol (bei 98 bis 100° C)



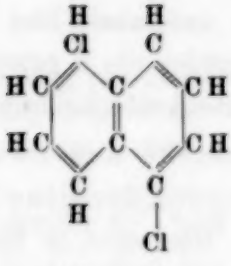
$a_1 = 6{,}7$ $a_2 = 4{,}3$ $d_1 = 5{,}4_5$ $d_2 = 3{,}5$ $b = 6{,}7_5$

α-Naphthylmethyläther (bei 15 bis 20° C)



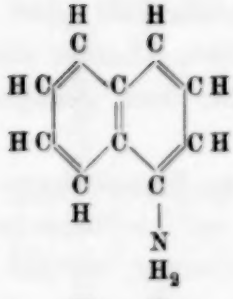
$a_1 = 7{,}2$ $a_2 = 4{,}8$ $d_1 = 5{,}8_5$ $d_2 = 3{,}9$ $b = 6{,}9_5$

α-Chlornaphthalin (bei 15 bis 20° C)



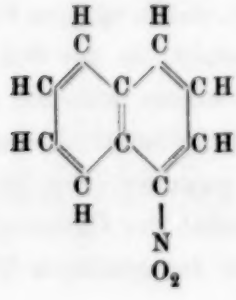
$a_1 = 7{,}3_5$ $a_2 = 4{,}6$ $d_1 = 5{,}9$ $d_2 = 3{,}7_5$ $b = 6{,}8_5$

α-Naphthylamin (bei 67° C)



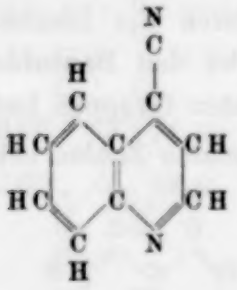
$a_1 = 6{,}6_5$ $a_2 = 4{,}4$ $d_1 = 5{,}4$ $d_2 = 3{,}6$ $b = 6{,}7$

α-Nitronaphthalin (bei 68° C)



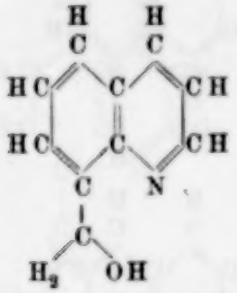
$a_1 = 8{,}3_5$ $a_2 = 4{,}6_5$ $d_1 = 6{,}7_5$ $d_2 = 3{,}8$ $b = 6{,}9_5$

4-Chinolinnitril (bei 105° C)



$a_1 = —$ $b = —$
$a_2 = 4{,}6$
$d_1 = —$
$d_2 = 3{,}7_5$

8-CH_2OH-Chinolin (bei 85° C)



$a_1 = 7{,}6$ $b = 6{,}5_5$
$a_2 = 4{,}6$
$d_1 = 6{,}1_5$
$d_2 = 3{,}7_5$

Die relative Intensität des äußeren Ringes war bei allen diesen Substanzen ungefähr gleich groß, wie die des inneren Ringes.

Sehr bemerkenswert scheint uns an diesen Zahlen, daß der Wert von a_2 bei allen diesen Substanzen auffällig stark dem schon früher erwähnten Mittelwert $a = 4{,}5$, $b = 3{,}6_5$ nahe kommt.

Bemerkenswert ist noch, daß auch hier durch die Einführung der einen Seitenkette überall a_1 größer als b geworden ist, während bei den ähnlichen Substanzen ohne Seitenkette beide Größen gut übereinstimmen.

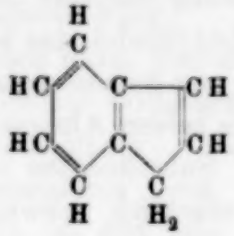
§ 3. Das Molekül besteht aus zwei an zwei Stellen aneinander gekuppelten Ringen; der eine Ring ist ein Sechsring, der andere ein Fünfring. Hier sind in ähnlicher Weise wie bei den zwei gekuppelten Sechsringen der Fall ohne Seitenketten und der Fall einer Seitenkette zu unterscheiden. Leider standen uns hier viel weniger Substanzen zur Verfügung, aber doch genügend viele, um eine Einsicht zu ermöglichen.

a) Keine Seitenketten; Benzolkern nicht hydriert. Hier tritt regelmäßig ein Ring mit um ihn liegendem diffus geschwärzten Hof auf mit ziemlich scharfer Begrenzung, oft mit recht scharfer Begrenzung. Beim Photometrieren zeigte sich, daß in einigen Fällen (Inden, Cumaron usw.) der äußere Ring doch noch besteht; in der Schwärzungskurve gibt es ein kurzes, fast flaches Stück, das einem schwach ausgesprochenen Maximum der Schwärzung entspricht. Bei Cumarin, das hier nochmals angeführt wird, war der äußere Ring intensiv (Fig. 3), bei Indol schien er zu fehlen. Vielleicht ist die Aktivität der Carbonylgruppe (Sauerstoffgruppe) die Ursache, daß Cumarin trotz des geringen Unterschiedes in Zusammen-

setzung (ein Sauerstoff- statt einem C-Atom mit zwei Wasserstoffatomen) eine so viel größere Intensität des äußeren Ringes hat.

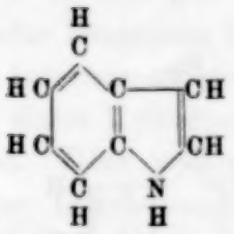
Wo der äußere Ring nicht als solcher zu vermessen ist, ist nur die ziemlich scharfe Begrenzung des schwarzen Hofes zu vermessen. Solche Fälle sind mit einem Sternchen * bezeichnet. Es wird hier die Identitätsperiode des äußeren Ringes ein paar Zehntel Å.-E. größer gefunden werden müssen als bei den anderen Substanzen, weil die Breite des äußeren Ringes hinzukommt. Ein solcher scheinbarer Unterschied in der Größe von a_2 (bzw. d_2) hat also keine reale Bedeutung.

Inden (bei 15 bis 20° C)



$a_1 = 6{,}6$ $\quad b = 6{,}4$
$a_2 = 4{,}2_5$
$d_1 = 5{,}3_5$
$d_2 = 3{,}4_5$

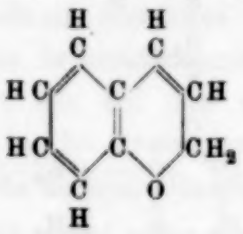
*** Indol (bei 65° C)**



$a_1 = 6{,}1$ $\quad b = —$
$a_2 = 4{,}2_5$
$d_1 = 4{,}9_5$
$d_2 = 3{,}4_5$

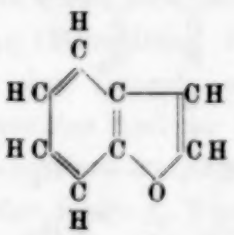
Überdies besteht ein schwacher Ring von kleinem Durchmesser bei etwa $a = 10{,}2_5$ $d = 8{,}3_5$ (schwer zu vermessen).

Cumarin (bei 75° C) (nochmals zum Vergleich angeführt).



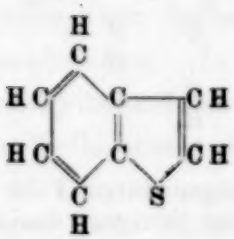
$a_1 = 7{,}6_5$ $\quad b = —$
$a_2 = 4{,}5$
$d_1 = 6{,}2$
$d_2 = 3{,}6_5$

Cumaron bei (15 bis 20° C)



$a_1 = 6{,}4$ $\quad b = 6{,}3_5$
$a_2 = 4{,}3$
$d_1 = 5{,}2$
$d_2 = 3{,}5$

Thionaphthen (bei 40° C)



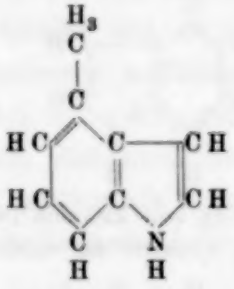
$a_1 = 6{,}5_5$ $\quad b = —$
$a_2 = 4{,}4$
$d_1 = 5{,}3$
$d_2 = 3{,}5_5$

Betrachten wir diese Zahlen, so finden wir die gleichen bemerkenswerten Tatsachen, die uns bei den zwei gekuppelten Sechsringen ohne Seitenketten aufgefallen sind: 1. Die Identitätsperiode des äußeren Ringes kommt auch hier dem Werte $a = 4{,}5$, $b = 3{,}6_5$ auffällig nahe. 2. Auch hier stimmt a_1 nahezu mit b überein.

Es wird also im Prinzip das gleiche gefunden wie bei den zwei gekuppelten Sechsringen.

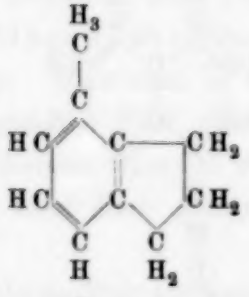
b) Eine Methylgruppe als Seitenkette; Benzolkern nicht hydriert. Hier stand uns leider nur eine Substanz zur Verfügung, die voll vergleichbar war, das 4-Methylindol, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Hier wollen wir nur Substituenten in 1-, 4- oder 7-Stellung besprechen, weil nur solche die beiden Abmessungen der Scheibe einander mehr gleich machen werden. Substituenten in 2-, 3-, 5- oder 6-Stellung werden die Scheibchenform erheblich schwächen, mehr die Form eines länglichen Stabes ergeben*.

4-Methylindol
(bei 15 bis 20° C)



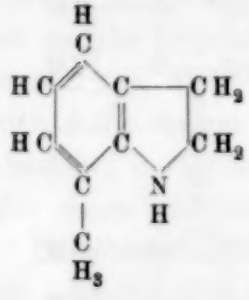
$a_1 = 6{,}6_5$ $\quad b = 6{,}4_5$
$a_2 = 4{,}4_5$
$d_1 = 5{,}4$
$d_2 = 3{,}6$

4-Methylhydrinden
(bei 15 bis 20° C)



$a_1 = 7{,}6_5$ $\quad b = 6{,}9_5$
$a_2 = 4{,}6_5$
$d_1 = 6{,}2_5$
$d_2 = 3{,}8$

7-Methyl-2, 3-dihydroindol
(bei 15 bis 20° C)



$a_1 = 6{,}9$ $\quad b = 6{,}7$
$a_2 = 4{,}4_5$
$d_1 = 5{,}6$
$d_2 = 3{,}6$

* Welches Spektrum in letztgenanntem Falle auftritt, wird in der späteren Abhandlung untersucht werden; vgl. übrigens den ähnlichen Fall unter § 2, b.

Wir haben daher wegen Mangel geeigneter Substanzen zur Ergänzung zwei Körper herbeigezogen, bei denen der Fünfring hydriert ist. Auch hier traten zwei ganz ausgeprägte Ringe auf. Obwohl als Regel durch die partielle Hydrierung der äußere Ring geschwächt bzw. aufgehoben wird (s. § 5) und nur eine mehr oder weniger scharfe Schwärzungsgrenze übrigbleibt, hat die Einführung einer Methylgruppe dennoch zur Folge, daß ein gut ausgebildeter äußerer Ring von gleicher Ordnung der Intensität wie bei dem inneren Ringe auftritt. Bei Hydrinden z. B. liegt nur eine scharfe Schwärzungsgrenze vor, beim 4-Methylhydrinden ein intensiver, wohlausgebildeter äußerer Ring.

Die Intensität der beiden Ringe war in unseren Negativen bei diesen drei Substanzen von der gleichen Größenordnung.

Überdies trat bei 4-Methylindol — ähnlich wie beim Indol selbst — noch ein dritter Interferenzkreis von kleinerem Durchmesser auf (a = etwa 11,7, d = 9,5), so daß hier eine Flüssigkeit ein aus drei Interferenzkreisen bestehendes Diagramm hat.

Ein solches, aus drei Interferenzkreisen bestehendes Diagramm ist nicht mehr so sicher von einem Kristallspektrum zu unterscheiden, wie es gewöhnlich der Fall ist. Über weitere Beispiele von Flüssigkeitsspektra mit drei oder vier Interferenzringen wurde schon früher an anderer Stelle ausführlich berichtet*.

Jedenfalls lassen sich wiederum die gleichen Schlüsse ziehen wie bei den Substanzen mit einem aus zwei gekuppelten Sechsringen bestehenden Molekül: 1. Die Intensitätsperiode des äußeren Ringes hat nahezu den gleichen Wert wie bei den vorher erwähnten Substanzen (a = 4,5, b = 3,6$_5$). 2. a_2 ist etwas größer als b, während bei den Substanzen ohne Seitenkette nahezu Übereinstimmung bestand.

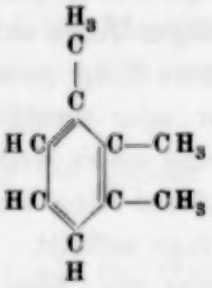
§ 4. Substanzen mit zwei oder mehr Seitenketten an einem aromatischen Sechsring (Benzolring, Pyridinring). Die Frage nach den Röntgeninterferenzen des Benzols und seiner Monosubstitutionsprodukte ist ein so interessantes und so heikles Problem, daß die Behandlung desselben eine besondere Aufgabe bildet. Beschränken wir uns daher auf die Diskussion der Frage: „Was geschieht, wenn drei Seitenketten, und in gewissen Fällen zwei Seitenketten vorliegen?“

a) Drei kurze Seitenketten. In erster Linie haben wir dann zu erwähnen die drei Trimethylbenzole sowie das Trimethylpyridin, die wir schon in dem zweiten Teile dieser Abhandlung besprochen haben.

* J. R. Katz, ZS. f. angew. Chem. **41**, 329, 1928.

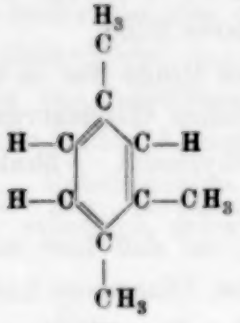
Bekanntlich haben wir da die folgenden Zahlen gefunden, die jetzt näher beleuchtet werden sollen:

Trimethylbenzol 1, 2, 3 (bei 15 bis 20° C)



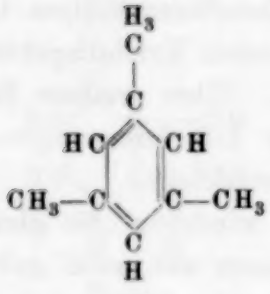
$a_1 = 7{,}2_5$ $a_2 = 4{,}4_5$ $b = 6{,}9$
$d_1 = 5{,}9$ $d_2 = 3{,}6$

Trimethylbenzol 1, 3, 4 (bei 15 bis 20° C)



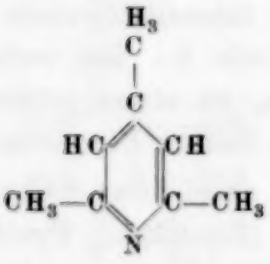
$a_1 = 7{,}1$ $a_2 = 4{,}5$ $b = 6{,}9$
$d_1 = 5{,}7_5$ $d_2 = 3{,}6_5$

Trimethylbenzol 1, 3, 5 (bei 15 bis 20° C)



$a_1 = 7{,}6$ $a_2 = 4{,}7$ $b = 6{,}9$
$d_1 = 6{,}2$ $d_2 = 3{,}8$

Trimethylpyridin 2, 4, 6* (bei 15 bis 20° C)



$a_1 = 7{,}5$ $a_2 = 4{,}5_5$ $b = 6{,}9_5$
$d_1 = 6{,}1$ $d_2 = 3{,}7$

Es treten in allen diesen Fällen zwei Ringe von der gleichen Ordnung der Intensität auf. Die relative Intensität der beiden Ringe war — aus Gründen, die zurzeit näher untersucht werden — etwas wechselnd**. Überdies trifft man hier wiederum die beiden Regelmäßigkeiten an, die wir bei den vorher besprochenen Substanzen gleichfalls gefunden haben und die daher offenbar charakteristisch zum Bilde der

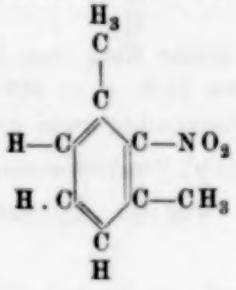
* Durch einen Druckfehler wurde diese Substanz im zweiten Teile dieser Abhandlung (ZS. f. Phys. **46**, 392, 1928) Trimethylpyridin 1, 3, 5 genannt.

** Ähnliche Abweichungen wurden übrigens auch bei einigen anderen Substanzen mit zwei Ringen gefunden und werden gleichfalls weiter untersucht.

Erscheinungen gehören: 1. Die Identitätsperiode des äußeren Ringes hat wiederum den gleichen Wert wie bei den vorher genannten Substanzen ($a_2 = 4{,}5$, $d_2 = 3{,}6_5$). 2. a_1 ist jetzt, wo das Molekül stark anisodiametrisch geworden ist, nicht mehr gleich b, aber wiederum größer als b.

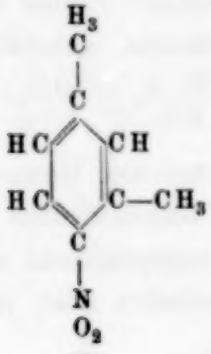
Aber auch wenn die drei Seitenketten nicht die gleichen sind, treten, wie sich jetzt zeigen wird, zwei Ringe auf. Wir haben die folgenden Beispiele gesammelt (alles bei 15 bis 20° C):

1, 3-Dimethyl-2-nitrobenzol



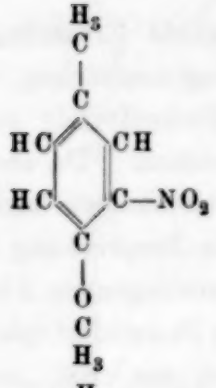
$a_1 = —$, $a_2 = 4{,}4$, $d_1 = —$, $d_2 = 3{,}6$, $b = 6{,}8_5$

1, 3-Dimethyl-4-nitrobenzol



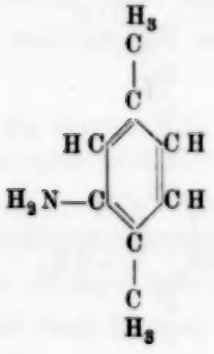
$a_1 = 8{,}2$, $a_2 = 4{,}5_5$, $d_1 = 6{,}6_5$, $d_2 = 3{,}7$, $b = 6{,}8$

1-Methyl-3-nitro-4-methoxybenzol



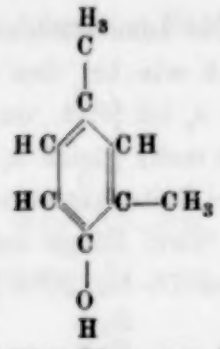
$a_1 = 8{,}3$, $a_2 = 4{,}6$, $d_1 = 6{,}7_5$, $d_2 = 3{,}7_5$, $b = 6{,}7$

1, 4-Dimethyl-5-aminobenzol



$a_1 = 6{,}4$, $a_2 = 4{,}2_5$, $d_1 = 5{,}2$, $d_2 = 3{,}4_5$, $b = 6{,}6$ (Ring 2 bloß angedeutet)

Xylenol 1, 3, 4 (überschmolzen)



$a_1 = 6{,}8$ $b = 6{,}7$
$a_2 = 4{,}5$
$d_1 = 5{,}5_5$
$d_2 = 3{,}6_5$

Überdies ist beim Xylenol ein dritter Ring von kleinem Durchmesser vorhanden (a = etwa 13,0, d = etwa 10,6).

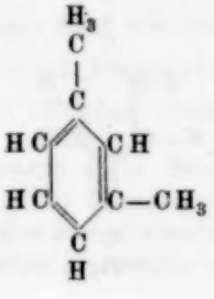
In allen diesen Fällen bestanden zwei gut ausgebildete Ringe. Beim 1, 3, 4-Xylenol und bei 1-Methyl-3-nitro-4-methoxybenzol war der äußere Ring nur schwach, aber er war bei Xylenol deutlich von der diffusen Schwärzung abdifferenziert.

Auch hier war zu bemerken: 1. daß der Durchmesser des äußeren Ringes den wiederholt erwähnten, anscheinend so oft wiederkehrenden Wert hat, nämlich $a_2 = 4{,}5$, $d_2 = 3{,}6_5$; 2. daß a_1 regelmäßig etwas größer ist als b.

b) Zwei Seitenketten am Benzolkern. Bei den Dimethylbenzolen und bei anderen Disubstituenten des Benzols wurde gefunden, daß das Diagramm in der Ausgeprägtheit des äußeren Ringes und auch in anderen Merkmalen verschieden war, je nach der relativen Stellung der beiden Substituenten.

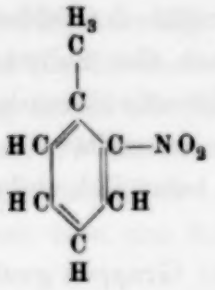
Wenn die vorher erwähnte Erklärung richtig ist, daß die kurzen Seitenketten den äußeren Ring verstärken, weil sie ihn mehr ausgeprägt anisodiametrisch, mehr scheibchenförmig machen, so ist es verständlich, daß solche Unterschiede bestehen. Da aber oft angenommen wird, daß mit der Einführung von Seitenketten auch die Form des Benzolkerns geändert wird, lassen wir die Besprechung dieser Unterschiede zwischen den Isomeren besser in der vorliegenden Abhandlung ruhen. Es mag genügen, hier einige derjenigen Benzolderivate mit zwei kurzen Seitenketten anzuführen, die ein typisches, aus zwei „amorphen" Ringen bestehendes Spektrum geben (zwischen beiden Ringen eine diffuse Schwärzung).

1, 3-Dimethylbenzol (Metaxylol)



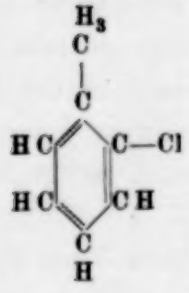
$a_1 = 6{,}8_5$ $b = 6{,}6$
$a_2 = 4{,}5$
$d_1 = 5{,}6$
$d_2 = 3{,}6_5$

1-Methyl-2-nitrobenzol



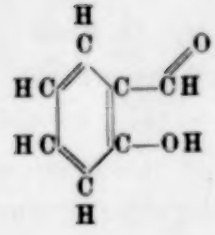
$a_1 = 7{,}0$ $a_2 = 4{,}5$ $d_1 = 5{,}7$ $d_2 = 3{,}6_5$ $b = 6{,}5$

1-Methyl-2-chlortoluol



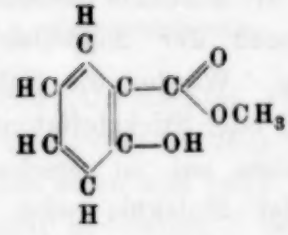
$a_1 = —$ $a_2 = 4{,}4$ $d_1 = —$ $d_2 = 3{,}6$ $b = 6{,}5_5$

Salicylaldehyd



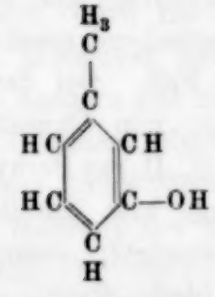
$a_1 = 6{,}6$ $a_2 = 4{,}2_5$ $d_1 = 5{,}3_5$ $d_2 = 3{,}4_5$ $b = 6{,}2_5$

Salicylsäuremethylester



$a_1 = 8{,}0$ $a_2 = 4{,}7$ $d_1 = 6{,}5$ $d_2 = 3{,}8_5$ $b = 6{,}7$

Metakresol



$a_1 = 6{,}3$ $a_2 = 4{,}3$ $d_1 = 5{,}1_5$ $d_2 = 3{,}5$ $b = 6{,}2_5$

Überdies ist bei Metakresol ein innerer Ring von kleinem Durchmesser vorhanden (a = etwa 14,0, d = etwa 11,5).

Auch bei diesen Disubstitutionsprodukten des Benzols zeigt sich: 1. daß der äußere Ring so oft nahe dem vorher erwähnten Wert ($a = 4{,}5$, $d = 3{,}6_5$) kommt; 2. und auch hier a_2 größer als b ist.

Was die relative Intensität der beiden Ringe betrifft, so war diese ziemlich verschieden, je nach der Substanz; meistens beide Ringe in unseren Negativen von derselben Größenordnung. Bei dem Dimethylbenzol und dem Metakresol war die Intensität des äußeren Ringes gering. Besonders auffällig war, daß beim Chlortoluol ein starker äußerer Ring auftritt.

Wenn zwei (statt drei) Gruppen genügen, um einen äußeren Ring zu geben, so scheint immer wenigstens eine der beiden Gruppen eine aktive oder polarisierbare Gruppe zu sein, oder ein schweres Atom, das besser „reflektiert". Die Kenntnis des Röntgenspektrums einer viel größeren Anzahl Verbindungen wird notwendig sein, bevor wir die Gesetze über die relative Intensität des äußeren und des inneren Ringes gut übersehen können.

Die Röntgenspektra von Benzol und Pyridin und deren Derivate, die nur eine Seitenkette haben, wird — um diese Veröffentlichung nicht unnötig zu komplizieren — nicht in dieser, sondern in der vorher angekündigten Abhandlung besprochen werden.

§ 5. Einfluß der totalen Hydrierung auf das Röntgenspektrum. Wie wir vorher mehrfach erwähnt haben, enthalten alle diese Substanzen mehrfache doppelte Bindungen bzw. zentrale Bindungen. Man schreibt ihnen zu, die Moleküle besonders starr zu machen; überdies können die Nebenvalenzen der doppelten bzw. zentralen Bindungen Gruppenbildung fördern. Werden die Substanzen total hydriert, d. h. nimmt jedes Kohlenstoff oder Stickstoffatom des Ringes bzw. des Doppelringes ein Wasserstoffatom auf, so verschwinden diese starr machenden Valenzen, die Form der Moleküle wird viel weniger ausgesprochen scheibchenförmig werden, und es fragt sich, ob jetzt der äußere Interferenzkreis verschwindet bzw. entsprechend geschwächt wird.

Das ist tatsächlich der Fall. Bei der Hydrierung von Naphthalin ($C_{10}C_8$) zu Dekalin ($C_{10}H_{18}$), von Chinolin (C_9H_7N) zu Dekahydrochinolin ($C_9H_{17}N$), von Inden (C_9H_7) zu Perhydrinden (C_9H_{16}) verschwinden die peripheren Interferenzringe bzw. die ihnen entsprechenden scharfen Schwärzungsgrenzen. Ein einziger „amorpher" Ring, fast ohne diffus geschwärzten Halo um sich, bleibt übrig.

Sogar die intensiven äußeren Interferenzringe von α-Methylnaphthalin oder von Methylchinolinen verschwinden bei der totalen Hydrierung.

Bei Benzolderivaten mit mehreren Seitenketten hat totale Hydrierung — soweit untersucht — einen ganz ähnlichen Einfluß. Bei Metakresol, Xylenol, Metaxylol z. B. verschwinden die äußeren Ringe ganz.

Dieser Einfluß der totalen Hydrierung ist so prägnant, daß er erhebliche Bedeutung haben muß für die Deutung des äußeren Ringes.

Bei partieller Hydrierung treten allerlei Feinheiten auf in der Ausgeprägtheit des äußeren Ringes bzw. der scharfen Schwärzungsgrenze, die eine bis jetzt genau stimmende Parallele mit der Starrheit und den Nebenvalenzen des Ringsystems bzw. der Scheibchenform der Moleküle*

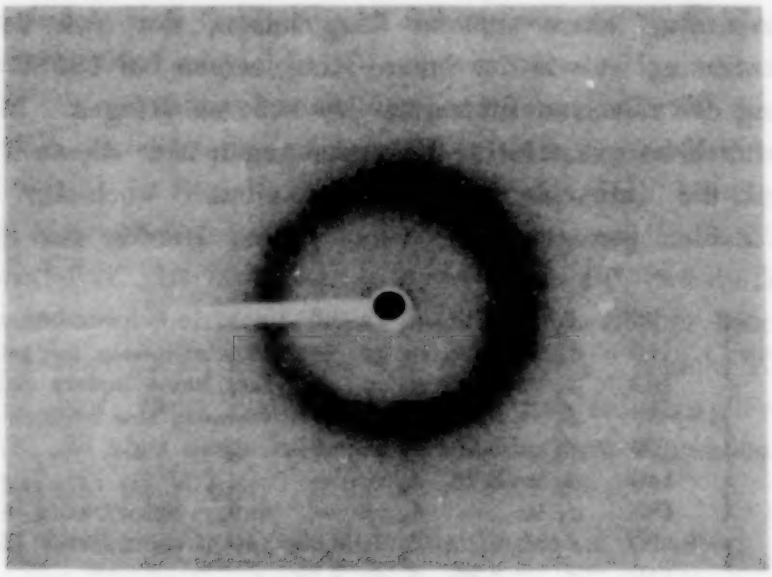


Fig. 4. Dekahydrochinolin.

schaffen. Für weitere Figuren (Unterschied zwischen Naphthalin und cis-Dekalin, zwischen Inden und Perhydrinden) verweisen wir nach dem zusammenfassenden Aufsatz des einen von uns*.

Führt man in dem partiell hydrierten Molekül ein schweres Atom ein, so tritt z. B. bei Tetralin durch Einführung eines Sauerstoffatoms zu α-Tetralon wiederum ein intensiver äußerer Ring auf, während das Tetralin keinen solchen hatte, sondern nur eine scharfe Schwärzungsgrenze. Hier ist wohl wiederum die bessere Markierung der Identitätsperiode durch das stärker und anders reflektierende Sauerstoffatom im Spiele; nebenbei vielleicht auch die Wirkung der polarisierbaren Gruppe.

§ 6. Einfluß von Temperaturerhöhung auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten mit scheibchenförmigen Molekülen. Stark erhöhte Temperatur wird durch die größere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung die Ordnung zu Gruppen stören; vielleicht auch – aber das wissen wir weniger sicher – wird sie die Moleküle weniger

* Siehe J. R. Katz, ZS. f. angew. Chem. **41**, 329, 1928.

starr, stärker deformierbar machen. Untersucht man nun Substanzen mit scheibchenförmigen Molekülen bei höherer Temperatur, so verschwindet tatsächlich der äußere Interferenzkreis, während der innere bestehen bleibt. Bei 150° C z. B. ist bei Chinolin der äußere Interferenzkreis verschwunden, und sowohl bei dieser Substanz wie bei Naphthalin ist auch der diffuse schwarze Hof so gut wie verschwunden. Substanzen wie α-Methylnaphthalin und 8-Methylchinolin, welche bei Zimmertemperatur einen äußeren Ring haben, der von der gleichen Intensitätsordnung ist wie der innere Ring, zeigen bei 185° C eine starke Schwächung der relativen Intensität des äußeren Ringes. Wir werden später ausführliche quantitative Untersuchungen über diesen Temperatureinfluß auf die „amorphe" Spektra mitteilen. Vorläufig mögen die folgenden Zahlen genügen; der Kürze halber werden nur die d-Werte angegeben:

Naphthalin	80° C	$d_1 = 5{,}38$,	$d_2 = 3{,}65$,	scharfe Schwärzungsgrenze
	140	$d_1 = 5{,}52$,	$d_2 = —$	nicht zu messen, fast kein Hof mehr da
	185	$d_1 = —$	$d_2 = —$	fast keine äußere Schwärzung
Chinolin	15—20	$d_1 = 5{,}45$,	$d_2 = 4{,}41$,	schmaler, aber deutlicher äußerer Ring
	80	$d_1 = 5{,}55$,	$d_2 = 4{,}51$,	„ „ „ „ „
	140	$d_1 = 5{,}75$,	$d_2 = —$	
	185	$d_1 = —$	$d_2 = —$	äußere Schwärzung fehlt fast ganz
α-Methylnaphthalin	15—20	$d_1 = 5{,}70$,	$d_2 = 3{,}65$,	intensiver äußerer Ring
	110	$d_1 = 5{,}85$,	$d_2 = 3{,}70$,	
	185	$d_1 = —$	$d_2 = —$	schwacher „ „

Die hier beobachtete Zunahme von $a_1(d_1)$ entspricht ziemlich gut der Zunahme von b, wenn man für die Abnahme des spezifischen Gewichts pro Grad Celsius den bekannten Mittelwert 0,0008 annimmt*.

§ 7. Versuch einer Erklärung für das Auftreten von zwei amorphen Ringen bei den bisher besprochenen Substanzen. Im allgemeinen können wir kaum hoffen, bei jeder einzelnen Substanz angeben zu können, mit welcher Abmessung des Moleküls jede einzelne Interferenz übereinstimmt. Denn schon bei den Kristalldiagrammen organischer Substanzen ist es bei komplizierten Molekülen nicht mehr mit genügender Sicherheit gelungen zu entscheiden, welche Dimensionen des Moleküls mit den einzelnen Abmessungen der Elementarzelle übereinstimmen. Bei den Flüssigkeitsdiagrammen, wo nur zwei, oder höchstens

* Es wurde in allen Fällen, wo Ergebnisse bei hohen Temperaturen mitgeteilt worden sind, sorgfältig geprüft, daß keine Zersetzung stattgefunden hatte; überdies wurde zur Kontrolle geprüft, ob das Röhrchen, nachdem es für die Aufnahme bei hoher Temperatur gedient hatte, bei Zimmertemperatur wiederum das gleiche Spektrum gab wie vor dem Erhitzen. Nur Substanzen, bei denen diese Kontrollen stimmten, sind hier angeführt worden.

drei Interferenzen gefunden werden, erscheint die Aufgabe noch viel schwieriger. Sie scheint uns vergleichbar mit der Lösung einer einzigen Gleichung mit mehreren Unbekannten, wo es bekanntlich im allgemeinen nicht möglich ist, eine Lösung zu finden, es sei dann, daß besondere Bedingungen für die Größe der Unbekannten gegeben sind.

Wir glauben nun, daß man versuchen kann, derartige beschränkende Bedingungen für die mögliche Bedeutung der einzelnen Interferenzen einzuführen, indem man Gruppen von Substanzen mit ähnlichem Bau des Moleküls miteinander vergleicht — so, wie wir das im vorhergehenden getan haben. Wenn dann irgend eine Interferenz auftritt, die bei allen Substanzen die gleiche oder nahezu die gleiche Größe hat, so liegt es nahe diese Größe in Beziehung zu bringen mit einer bestimmten Abmessung des Moleküls (oder eines Teiles desselben), welche in allen diesen Fällen wiederkehrt. Es fällt dann in erster Linie auf, daß die Identitätsperiode des äußeren Interferenzringes bei allen den vorher beschriebenen Substanzen nahezu gleich ist $a = 4{,}5$, $d = 3{,}6_5$). Welche Abmessung des Moleküls bzw. eines Teiles desselben ist nun in allen diesen Fällen die gleiche? Es sind dann in erster Linie die drei folgenden Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

a) Die scheibchenförmigen Moleküle liegen in Gruppen, etwa wie Münzen in einer Geldrolle (bzw. mehrere solche „Geldrollen" nebeneinander zu Gruppen vereinigt). Die Identitätsperiode des äußeren Ringes (d_2) könnte dann dem mittleren Abstand der Scheibchen entsprechen, und die Dicke der Scheibchen wäre — was wahrscheinlich klingt — bei allen diesen scheibchenförmigen Molekülen die gleiche. Die Breite der Interferenzen, und alles was wir auch sonst über Flüssigkeiten wissen, macht es dann wahrscheinlich, daß diese Gruppen nur wenige Moleküle in jeder Abmessung enthalten. Die große Intensität der Interferenzen, welche der Intensität der intensivsten Kristallinterferenzen ähnlich strukturierter Substanzen nahekommt, weist dann mit Sicherheit darauf hin, daß die große Mehrzahl der Moleküle in solchen Gruppen liegt. Die Achsen der Gruppen müssen regellos verteilt liegen, da sonst die Flüssigkeit anisotrop wäre.

b) Die Identitätsperiode des äußeren Interferenzkreises entspricht dem mittleren Querabstand der Kohlenstoffketten, aus denen das Molekül aufgebaut ist (zwischen zwei nebeneinander liegenden Molekülen gerechnet). Dabei ist es möglich, anzunehmen, daß die Moleküle in Gruppen parallel geordnet liegen, aber diese Annahme soll in der allgemeinsten Form der Hypothese b) nicht

gemacht werden. Macht man sie, so wäre d_1 aufzufassen als den mittleren Abstand der Scheibchen in den „Geldrollen".

c) Eine bzw. beide der Interferenzen würden einer intramolekularen Identitätsperiode entsprechen. Diese Hypothese muß durch Vergleichung mit den Röntgeninterferenzen dieser Substanzen im gasförmigen Zustand geprüft werden. Solange das nicht geschehen ist, bleibt die Bedeutung der Identitätsperioden des flüssigen Zustandes ein Stück unsicherer.

Wir möchten daran erinnern, daß wir bei der Besprechung derjenigen Substanzen, die an einem zentralen Atom oder an einem zentralen Kern drei oder mehr Seitenketten tragen, die gleichen Hypothesen zu diskutieren sind. Überhaupt fällt die weitgehende Ähnlichkeit auf, die zwischen diesen Substanzen und den in der vorliegenden Abhandlung besprochenen Substanzen in den Röntgeninterferenzen besteht. In beiden Fällen treten zwei Interferenzkreise auf; der a-Wert des inneren Ringes ist in beiden Fällen ungefähr gleich, aber doch etwas größer als b; und zwar um so mehr, je stärker die Anisodiametrie des Moleküls ist. Die Tatsache, daß bei den Substanzen mit drei oder vier gleichen Seitenketten die Identitätsperiode des äußeren Interferenzkreises ungefähr gleich groß ist wie die intensivste Identitätsperiode einer ähnlich wie die Seitengruppen zusammengesetzten Flüssigkeit, ist besonders bezeichnend; es ist zu bemerken, daß es sich in diesem Falle klar um Querabstände von Kohlenstoffketten handelt*. Denn fassen wir die Gestalt der Moleküle von Substanzen, die drei Seitenketten an einem zentralen Atom tragen, als nahezu scheibchen- oder schüsselförmig auf, indem die drei Valenzen in der gleichen Ebene liegen oder davon nur wenig abweichen, so würden diese Substanzen eigentlich den gleichen Fall darstellen wie den in der vorliegenden Abhandlung behandelten; und hier erscheint es nun sehr deutlich, daß der Abstand der Scheibchen, falls eine Ordnung der Scheibchen wie Münzen in einer Geldrolle vorliegt, dem Querabstande der Kohlenstoffketten entspricht, also der Dicke der Scheibchen. Bei diesen Substanzen schien es nicht möglich, zu einer Entscheidung zu kommen, ob man annehmen muß, daß die Moleküle in kleinen Gruppen geordnet liegen, oder ob man an einer regellosen Verteilung der Moleküle festhalten muß.

---

* Vgl. J. R. Katz, ZS. f. Phys. **45**, 97, 1927; siehe auch C. M. Sogani, Indian Journ. of Physics **1**, 357, 1927; G. W. Stewart und R. M. Morrow, Phys. Rev. **30**, 232, 1927; **31**, 1 und 174, 1928; J. R. Katz, ZS. f. angew. Chem. **41**, 329, 1928.

Können wir nun bei den in dieser Abhandlung besprochenen Substanzen, bei denen die Form der Moleküle ausgesprochen scheibchenförmig ist, und wo diese Form — durch die zentralen Bindungen bzw. durch die mehrfachen doppelten Bindungen, ausgesprochen starr sein muß, in der Entscheidung dieser Alternative einen Schritt weiterkommen? Wir glauben, daß hier vieles stark für die Annahme spricht, daß die Moleküle in kleinen Gruppen parallel liegen. Es würde dann in erster Linie naheliegen, anzunehmen, daß die Identitätsperiode des äußeren Ringes dem mittleren Abstande der parallel liegenden Scheibchen entspricht; und zwar sind dafür — wenn intramolekulare Interferenzen ausgeschlossen werden können — die folgenden Gründe anzuführen.

a) Betrachten wir die Scheibchen als starr, so wird die starke Raumbeschränkung des flüssigen Zustandes zwangsmäßig zu einer Parallelordnung der Moleküle zu kleinen Gruppen führen; denn wäre eine solche Ordnung nicht da, so müßte die kleine Volumenzunahme beim Schmelzen vielmals größer sein, als sie wirklich gefunden wird.

b) Der Abstand zweier Kohlenstoffketten benachbarter Moleküle wird bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen sehr verschieden sein, je nach den Stellen der Moleküle, die sich berühren. Wenn z. B. Seitenketten da sind, wird der Begriff „Querabstand zweier sich berührenden Kohlenstoffketten“ ein sehr unscharf definierter, abhängig von dem Berührungspunkt und von der relativen Lage der zwei sich berührenden Moleküle. Ebenso wird dieser Querabstand sehr verschieden sein können, wenn das Molekül Stickstoff oder Sauerstoff als Glied der Kette enthält. Endlich wird an den Haftpunkten der beiden gekuppelten Ringe der Abstand anders sein als an anderen Stellen. Liegen dagegen die Moleküle in Gruppen parallel, so versteht man es viel besser, daß diese verschiedenen Faktoren sich zu einem bestimmten mittleren Abstand der parallelen Scheibchen ausgleichen, und — obwohl konstitutive Einflüsse in einigen Fällen erkennbar sind — doch immer zu der ungefähr gleichen Dicke der Scheibchen, zu dem gleichen mittleren Abstand der Moleküle führen wird. Bestimmung des mittleren Abstandes der Scheibchen.

c) Wenn man den Faktor, welcher die Form der Scheibchen starr hält — die mehrfachen doppelten Bindungen bzw. zentralen Valenzen —, durch Hydrierung aufhebt, so daß wahrscheinlich ein viel deformierbareres Gebilde entsteht, verschwindet auch, wie wir in § 5 gesehen haben. der äußere Ring.

d) Wenn ein aus zwei Ringen bestehendes Diagramm hier der Ausdruck von Gruppen paralleler, scheibchenförmiger Moleküle ist, müßte bei höherer Temperatur ein Ring verschwinden, und — wo nach unserer Hypothese hauptsächlich der äußere Ring Ausdruck dieser Parallelität ist — müßte dies der äußere Ring sein. Wir haben in § 6 gesehen, daß wirklich ein solches Verschwinden bzw. eine Abnahme der relativen Intensität des äußeren Ringes auftritt.

Es ist jedenfalls als sehr wahrscheinlich zu betrachten, daß bei Substanzen mit starren scheibchenförmigen Molekülen eine Parallelordnung der Moleküle zu kleinen Gruppen besteht*. Dafür spricht übrigens entschieden auch die Analogie mit den Erscheinungen bei kolloidalen Lösungen mit ausgesprochen scheibchenförmigen Teilchen (z. B. alte Eisenhydroxydsole). Hier fanden Freundlich und Zocher optische Interferenzerscheinungen, welche klar nachweisen, daß die Kolloidteilchen sich in parallelen Schichten ordnen (die Scheibchenfläche in den parallelen Schichten gelegen). Unter diesen Umständen wäre es nicht anders zu erwarten, als daß in Flüssigkeiten mit scheibchenförmigen Molekülen Ähnliches geschieht. Hätten wir den Ausdruck dieser Ordnung nicht schon gefunden, man müßte sie auf Grund der Analogie mit den Kolloidlösungen erwarten.

Wir finden daher im Falle starrer scheibchenförmigen Moleküle eine Struktur der Flüssigkeit, welche wie ein Übergangszustand zwischen kristallisiert und wirklich amorph aussieht. Der Zusammenhang mit den Problemen des flüssig-kristallinischen Zustandes und des gedehnten Kautschuks leuchtet ein. Es wäre aber unserer Ansicht nach unrichtig, deswegen solche Flüssigkeiten als einen besonderen Zustand der Materie zu betrachten. Sie sind echte Flüssigkeiten. Es sind Flüssigkeiten mit Molekülen, deren Form typisch von der Kugelform abweicht, und dadurch tritt ein Faktor auf, der bis jetzt bei den Rechnungen der kinetischen Gastheorie bedenklich unterschätzt worden ist. Eben durch die Eigenform der Moleküle können sehr kondensierte Formen der Substanz (mögen es Flüssigkeiten oder stark komprimierte Gase sein) keine regellos verteilten Moleküle haben. Dieselben müssen schon aus Gründen der Raumbeschränkung in parallelen Gruppen liegen; und eben unter diesen Umständen werden die Kräfte, welche im kristallinischen Zustand die

* Auch bei den normalen Alkoholen liegt anscheinend eine solche Ordnung vor; ebenso bei den normalen Säuren und Aldehyden und bei den aliphatischen Alkoholen, Säuren und Aldehyden mit verzweigter Kohlenstoffkette. Siehe darüber G. W. Stewart und Mitarbeiter, Phys. Rev. **30**, 232, 1927; **31**, 1 und 174, 1928. J. R. Katz, ZS. f. angew. Chem. **41**, 329, 1928.

gittermäßige Ordnung der Moleküle verursachen, sich schon im flüssigen Zustand geltend machen. Das Resultat dieser beiden Faktoren wird nun im Röntgenspektrum deutlich.

Es ist dann der Flüssigkeitszustand prinzipiell als ein Übergangszustand zwischen amorph und kristallinisch zu betrachten*.

Diese Versuche wurden ausgeführt im Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam, Abt. Dr. E. H. Büchner, mit einer Unterstützung aus dem Hoogewerff-Fonds.

Nachschrift. Während der langen Zeit, in der diese Abhandlung im Druck stand, erschienen über die Flüssigkeitsspektra ähnlicher Substanzen mit scheibenförmigen Molekülen Abhandlungen von G. W. Stewart, Phys. Rev. **33**, 889, 1929 und von P. Krishnamurti, Ind. Journ. of Physics **2**, 355, 1928 und **4**, 449, 1930 mit ähnlichen Ergebnissen. Stewart hält d_1 für den mittleren Abstand der Scheibchen, Krishnamurti ebenso wie wir d_2. Die Abhandlungen sind mit der unsrigen zu vergleichen. Eine Beschreibung unserer Versuche und Auffassungen erschien inzwischen in der ZS. f. angewandte Chemie **41**, 329, 1928. Auch auf die weiteren inzwischen erschienenen Publikationen von G. W. Stewart und P. Krishnamurti über Flüssigkeitsspektra bei anderen organischen Substanzen mag hingewiesen sein.

* Man vergleiche die analogen Auffassungen von G. W. Stewart und von C. V. Raman, l. c.

Eine sonderbare Beziehung zwischen Einsteins Formel für die Masse des Universums und einer von mir auf unabhängige Weise abgeleiteten Formel.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 22. November 1930.)

Einstein hat folgende Formeln aufgestellt:

$$\frac{\varkappa \varrho}{2} = \frac{1}{R^2} \tag{1}$$

und

$$M = 4\pi^2 \frac{R}{\varkappa}, \tag{2}$$

wo R den Krümmungsradius des Raumes bedeutet, M die Masse des Universums und ϱ die durchschnittliche Dichte*. Zwischen der Konstante $\varkappa$ und der gewöhnlichen Gravitationskonstante K besteht die Beziehung

$$\varkappa = \frac{8\pi K}{c^2}. \tag{3}$$

Eliminiert man aus diesen drei Gleichungen $\varkappa$ und R, so erhält man

$$M = \frac{c^3\sqrt{\pi}}{4\sqrt{\varrho K^3}} = \frac{0{,}44\, c^3}{\sqrt{\varrho K^3}}. \tag{4}$$

Vor etwa 8 Jahren habe ich eine Untersuchung über die Kontraktionsenergie der Himmelskörper veröffentlicht, wobei ich die Voraussetzung gemacht hatte, daß Gewicht und Masse nicht nur der kinetischen, sondern auch der potentiellen Energie zuzuschreiben sei. Nun zeigte es sich aber, daß *bei sehr großen Massen die Kontraktionsenergie imaginär wird*, woraus ich schloß, daß die Masse des Universums eine obere Grenze haben muß**. Aus dieser Theorie leitete ich in einem späteren Artikel die Formel

$$M = \left(\frac{5}{6}\right)^{3/2} \cdot \frac{c^3}{2} \left(\frac{3}{\pi \varrho K^3}\right)^{1/2} \tag{5}$$

---

* A. Einstein, Berl. Ber. 1917, S. 152.

** W. Anderson, Astron. Nachr. **218**, 205, 1923.

ab*. Aus (5) erhält man leicht:

$$M = \frac{0{,}37\, c^3}{\sqrt{\varrho K^3}}. \qquad (6)$$

Wir sehen also, daß meine Formel (6) sich nur durch einen etwas kleineren Zahlenfaktor von derjenigen Einsteins (4) unterscheidet. Nun ist aber zu beachten, daß *ich meine Formel (6) auf ganz elementare Weise auf Grund der speziellen (nicht allgemeinen!) Relativitätstheorie abgeleitet habe, wobei ich den Raum als einen euklidischen voraussetzte.* Ich vermag es daher nicht zu erklären, weshalb Einsteins Formel und die meinige einander so ähnlich sind.

Es taucht naturgemäß die Frage auf, ob sich nicht aus der speziellen Relativitätstheorie noch manche andere Formeln ableiten lassen, die sich von den entsprechenden Formeln der allgemeinen Relativitätstheorie bloß durch einen Zahlenfaktor unterscheiden.

---

* W. Anderson, ZS. f. Phys. **53**, 597, 1929. Ich erwähne dort noch, daß sich eine (bis auf den Zahlenfaktor) ähnliche Formel auch aus der Theorie von G. I. Pokrowski ergibt.

Autorenregister.

Ageew, N., Hansen, M. und Sachs, G. Entmischung und Eigenschaftsänderungen übersättigter Silber-Kupferlegierungen. S. 350.

Akulov, N. S. Über die Anwendungen des Gesetzes ferromagnetischer Anisotropie zur Berechnung der Eigenschaften polykristallinischen Eisens. S. 533.

Anderson, Wilhelm. Einige Folgerungen aus den neuesten Ansichten von E. C. Stoner und von E. A. Milne über das Innere der Sterne. S. 280.

— Die Formel von O. Stern und die Hypothese von L. de Broglie über die „Ruhemasse" der Lichtquanten. S. 709.

— Einige Bemerkungen zu dem Artikel von V. Ambarzumian und D. Iwanenko über die Vermeidung der unendlichen Selbstrückwirkung des Elektrons. S. 712.

— Eine sonderbare Beziehung zwischen Einsteins Formel für die Masse des Universums und einer von mir auf unabhängige Weise abgeleiteten Formel. S. 858.

Auer, Hermann. Die Oberflächenspannung im Magnetfeld. S. 224.

Auerbach, R. Variable Widerstände und ihre hydrodynamische Analogie. S. 499.

Bacher, R. F. s. Goudsmit, S.

Back, E. und Wulff, J. Der Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur von λ 3775 Å des Thallium. S. 31.

— s. Zeeman, P.

Ball, Gajendra Nath. Ramaneffekt in Monohalogenderivaten des Methans. S. 257.

Becker, H. s. Bothe, W.

Bergqvist, O. Die Gitterkonstante von Quarz. S. 494.

Böning, P. Theorie der Polaritätseffekte beim Stromdurchgang durch feste Stoffe. S. 581.

Bothe, W. und Becker, H. Künstliche Erregung von Kern-γ-Strahlen. S. 289.

— — Eine γ-Strahlung des Poloniums. S. 307.

Bramson, Susanne. Die Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlung von Radium D und Radium E und die Zahl der emittierten Quanten. S. 721.

Bünger, Walter. Messung der Lichtemission von Alkalihalogenidphosphoren. S. 311.

Burger, H. C. und Cittert, P. H. van. Die Herstellung von Wismut-Antimon-Vakuumthermoelementen durch Verdampfung. S. 210.

— — Eine Methode zur Konservierung von Silberspiegeln. S. 218.

Busse, W. Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Ausdehnung und Intensität von Debyelinien und -ringen in Abhängigkeit von Röhrenfokus-, Kamera- und Präparatdimensionen". S. 285.

Cittert, P. H. van s. Burger, H. C.

Clausing, P. Über die Strahlformung bei der Molekularströmung. S. 471.

Dekkers, W. A. M. und Kruithof, A. A. Intensitätsmessung für das Multiplett $z^5G - e^5F$. S. 491.

Doborzyński, Dobiesław. Über die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Broms. S. 657.

Edlén, Bengt und Stenman, John. C IV-Linien im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralgebiet. Das Termsystem von C IV. S. 328.
Erbel, Heinrich. Über das photoelektrische Verhalten von Salzen. S. 59.
Finkelnburg, W. Über die experimentelle Zuordnung der H_2-Bandensysteme zum Singulett- und Triplettsystem. S. 345.
Fischer, V. Beiträge zur Thermodynamik der Gemische. S. 269.
Fock, V. s. Jordan, P.
Ganguli, A. Über die Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes vom Standpunkt der Adsorption. S. 137.
— Bemerkung zu den Theorien der Adsorption von Frenkel und Hückel. S. 704.
Ghosh, M. s. Kar, K. C.
Gnann, Walter. Über die elektrische Leitfähigkeit von amorphem Quarz. S. 436.
Goudsmit, S. und Bacher, R. F. Der Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur. S. 13.
— s. Zeeman, P.
Güntherschulze, A. und Keller, F. Beeinflussung des Funkenpotentials des Heliums durch Spuren von Wasserstoff. S. 219.
Gundelach, E. Die Dispersion von KBr-Kristallen im Ultraroten. S. 775.
Gupta, Sisirendu. Über den Einfluß eines inhomogenen elektrischen Feldes auf die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Atome. S. 246.
Guth, Eugen und Sexl, Theodor. Zur anomalen Streuung von α-Teilchen an leichten Kernen. (Vorläufige Mitteilung.) S. 577.
Hansen, M. s. Ageew, N.
Hecht, Karl. Über die anomale Dispersion von kristallinem Bleichlorid im Gebiet seiner ersten ultravioletten Eigenfrequenz. S. 339.
Hey, W. und Leipunski, A. Bildung negativer Ionen einiger Stoffe. S. 669.
Hochberg, Boris u. Joffé, Valentine. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und der Hochspannungspolarisation an Salpeterkristallen. S. 172.
Holtsmark, J. Der Wirkungsquerschnitt des Kryptons für langsame Elektronen. S. 49.
Hylleraas, Egil A. Die Para-Orthoaufspaltung und der Mittelwert der S-Terme von Helium bei hohen Quantenzahlen. S. 453.
Iliin, B. und Simanow, J. Zur Frage nach der Natur der spezifischen Eigenschaften molekularer Oberflächenfelder. Die Struktur aktiver Kohlen und die Inversion der Effekte der Adsorptions- und Benetzungswärme. S. 613.
Infeld, L. Eine Bemerkung zu der Arbeit von Herrn G. Wataghin: Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie. S. 708.
Jaffé, George. Über die Lösungen der Schrödingergleichung bei singulären Wechselwirkungspotentialen. S. 748.
— Welchen Forderungen muß die Schrödingersche Ψ-Funktion genügen? S. 770.
Jellinek, Hans. Zur Frage der Gasbeladung von Metallen im Hochdruck. S. 543.
Joffé, A., Rojansky, D., Sinelnikov, K. und Mitarbeiter. Untersuchungen über konzentrierte Raumladungen (Polarisation) im Kalkspat. S. 143.
—, Valentine s. Hochberg, Boris.
Jordan, P. und Fock, V. Neue Unbestimmtheitseigenschaften des elektromagnetischen Feldes. S. 206.
Kar, K. C. und Ghosh, M. Über eine experimentelle Untersuchung der Kontaktdauer eines harten Hammers mit einer Klaviersaite. I. S. 414.
Katz, J. R. und Selman, J. Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten. 3. Teil. Über das Auftreten von zwei intensiven „amorphen Ringen" bei Substanzen, deren Moleküle wahrscheinlich scheibchenförmig sind. S. 834.
Keller, F. s. Güntherschulze, A.
Kikuchi, Seishi. Über die Fortpflanzung von Lichtwellen in der Heisenberg-Paulischen Formulierung der Quantenelektrodynamik. S. 558.

Kobeko, P. und Kurtschatov, J. Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle. (Vorläufige Mitteilung.) S. 192.

Kösters, Heinrich. Messungen von Voltaspannungen zwischen reinen Metallen. S. 807.

Kroll, Wolfgang. Beiträge zur Quantenmechanik der Dispersion und Magnetorotation in Diracs Theorie des Elektrons. S. 69.

Kruithof, A. A. s. Dekkers, W. A. M.

Kurtschatov, J. s. Kobeko, P.

Lederer, Marianne. Untersuchungen über Kontaktpotentiale. II. Ein Versuch zur Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Salzen und ihren gesättigten Lösungen. S. 632.

Leeuwen, H. J. van. Über die theoretischen Werte der Grundschwingungsquanten einiger gasförmigen Alkalijodide. S. 241.

Leipunski, A. s. Hey, W.

Lundegårdh, H. Neue Beiträge zur Methodik der quantitativen chemischen Spektralanalyse. S. 109.

Masaki, Osamu. Der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Absorption in angeregtem Quecksilberdampf mit Neonzusatz. S. 229.

Mazumder, K. C. Atomdimensionen und die Quantentheorien. S. 119.

Meissner, W., Polanyi, M. und Schmid, E. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XII. Plastizität von Metallkristallen bei tiefsten Temperaturen. S. 477.

Møller, Chr. Über die höheren Näherungen der Bornschen Stoßmethode. S. 513.

Ornstein, L. S. und Vermeulen, D. Bemerkung zu unserer Arbeit Intensitätsmessung im Kupferbogen. S. 490.

Pokrowski, G. I. Zur Diracschen Theorie von Protonen und Elektronen. S. 129.

Polanyi, M. s. Meissner, W.

Polednik, Friedrich. Untersuchungen über Kontaktpotentiale. I. Versuch einer Messung der Kontaktpotentiale zwischen Metallen und Isolatoren. S. 619.

Rasetti, F. Über das Ramanspektrum des Stickoxyds. S. 646.

Ray, B. B. Teilabsorption von Röntgenstrahlen. S. 261.

Rojansky, D. s. Joffé, A.

Rosental, Stefan. Die Dielektrizitätskonstante unterkühlten Schwefels und einiger Schwefellösungen. S. 652.

Sachs, G. s. Ageew, N.

Sandström, Arne. Über die Entstehung der L-Absorptionskanten der schwereren Elemente. S. 784.

Schmid, E. s. Meissner, W.

Schuch, H. s. Schulz, H.

Schüler, Hermann. Zur Frage nach den Kernmomenten von Li_6 und Li_7. S. 431.

Schulz, H. und Schuch, H. Nebenbilder bei Linsen. S. 389.

Šebesta, W. Neue Methode der radioaktiven Untersuchung pulverisierter Substanzen. S. 598.

Segrè, E. Über den Zeemaneffekt von Quadrupollinien. S. 827.

Selman, J. s. Katz, J. R.

Sen, N. R. Gleichungen der Elektronentheorie und die Diracsche Wellenmechanik. S. 122.

— Das Keplerproblem der fünfdimensionalen Wellenmechanik und der Einfluß der Gravitation auf die Balmerformel. S. 686.

— Die relativistisch-wellenmechanische Bewegung des materiellen Teilchens im homogenen Gravitationsfeld. S. 693.

Sexl, Theodor s. Guth, Eugen.

Siemens, Georg. Über die Vorgänge im elektromagnetischen Felde, dargestellt durch die Kraftlinien. S. 396.

Simanow, J. s. Iliin, B.

Sinelnikov, K. s. Joffé, A.

Sizoo, G. J. s. Stahel, E.

Sjögren, Karl. Über den Starkeffekt einiger Heliumlinien im sichtbaren Teile des Spektrums. S. 377.

Stahel, E. und Sizoo, G. J. Über die Zahl der vom Ra D ausgesandten γ-Strahlquanten. S. 741.

Stenman, John s. Edlén, Bengt.

Tartakowsky, P. Über die Polarisation bei der lichtelektrischen Leitfähigkeit von röntgenisiertem Steinsalz. S. 830.

Trumpy, B. Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. III. Die Grundfrequenzen der Moleküle vom Typus XY_4. Gemischte Halogenide. S. 790.
— Berichtigungen. S. 720.
Vermeulen, D. s. Ornstein, L. S.
Wataghin, Gleb. Über eine Genauigkeitsgrenze der Ortsmessungen. S. 650.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Über die Diracsche Gleichung. S. 697.
Wulff, J. s. Back, E.
Zahradníček, Josef. Der longitudinale thermomagnetische Potentialeffekt. S. 425.
Zaycoff, Raschco. Über die Einsteinsche Theorie des Fernparallelismus. S. 572.
Zeeman, P., Back, E. u. Goudsmit, S. Zur Hyperfeinstruktur des Wismuts. S. 1.